Ueber Sulfophosphine und Derivate der Sulfo- und Selenophosphorsäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der
Universität Marburg

eingereicht von

Charlotte Grossmann
aus Cottbus.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

MARBURG
Buch- und Steindruckerei Köster & Schell.
1915

Von der Fakultät als Dissertation angenommen
am 7. August 1915.
Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. v. Auwers.

Meinen Eltern.

Allgemeiner Teil.

Während Phosphor und Schwefel oder Selen allein sich sowohl zu Phosphortri- wie -pentasulfid beziehungsweise -selenid vereinigen können, ist keine organische Verbindung der allgemeinen Form S=P—R bekannt, in der dreiwertiger Phosphor mit Schwefel verbunden ist. Bei dem im periodischen System dem Phosphor benachbarten Arsen konnten solche Verbindungen erhalten und wohl definiert werden. Die Gruppe P=S oder P=Se, mit organischen Resten verknüpft, kommt immer nur dadurch zustande, daß der Phosphor in den fünfwertigen Zustand übergeht, also am einfachsten durch Anlagerung von Schwefel oder Selen an ein Phosphin. Daher wurden Körper vom Typus $S=P\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}$ zuerst auch fast ausschließlich auf diesem Wege gewonnen. Es muß nun bei diesen Phosphorsulfo- und Phosphorselenokörpern bekanntlich unterschieden werden zwischen solchen, bei denen der organische Rest direkt an Phosphor geknüpft ist, in denen also eine Phos-

---

Die in der Litteratur meist angewendete Nomenklatur für die in der vorliegenden Arbeit behandelten Verbindungen ist nicht immer korrekt und einheitlich.

Um eine konsequente und eindeutige Bezeichnung der von mir untersuchten und neu dargestellten Verbindungen zu ermöglichen, habe ich sie daher als Derivate des Phosphins, des Phosphinsulfids und des Phosphinselenids benannt. Die von anderen Autoren gebrauchten Namen sind, wo es nötig schien, in Klammern beigefügt.

phor-Kohlenstoffbindung vorliegt, und solchen, bei denen der Sauerstoff die Bindung vermittelt: Phosphinsulfide und -selenide und Sulfo- und Selenophosphorsäureester. Es hat sich gezeigt, daß ihre Darstellung in allen Fällen keinen prinzipiellen Unterschied bietet, wenn man nur die entsprechenden Ausgangskörper anwendet.

So berichten Cahours und Hofmann[1]) daß Trimethyl- und Triäthylphosphin begierig Schwefel anlagern, sogar bei der Destillation über Zinnober rissen diese Körper den Schwefel an sich. Selen wurde gleichfalls, aber weniger heftig angelagert. Triphenylphosphin addiert Schwefel beim Vermischen der Lösungen in Schwefelkohlenstoff, wohingegen die Lösung von Selen in Triphenylphosphin erst stärkerer Erwärmung bedarf, um in die chemische Verbindung überzugehen[2]).

Auch Phosphine, in denen ein oder zwei organische Reste durch Halogen ersetzt sind, geben Anlagerungsprodukte mit Schwefel. Nach Michaelis und Köhler[3]), löst sich Schwefel in Phosphenylchlorid zuerst nur auf, beim Erwärmen erfolgt dann plötzlich Vereinigung unter heftigem Aufkochen.

Es war aber nicht möglich, durch Addition von Selen an Chlorphosphine die entsprechenden Selenverbindungen zu erhalten, während — wie oben schon erwähnt — die Anlagerung des Selens an tertiäre Phosphine leicht erfolgt[4]).

Ueber die Darstellung des Tri-phenoxy-phosphinsulfids (Triphenylester der Thiophosphorsäure) $SP(OC_6H_5)_3$, sowie die des Diphenoxy-chlor- und

1) Ann. 104, 29.
2) Michaelis und Soden, Ann. 229, 307.
3) Ber. 9, 1053.
4) Michaelis und Soden, Ann. 229, 308.

Phenoxy-dichlor-phosphin-sulfids (Phenylthiophosphorsäuremono- und dichlorid) $SP(OC_6H_5)_2Cl$ und $SP(OC_6H_5)Cl_2$ durch Anlagerung von Schwefel an die entsprechenden Derivate der phosphorigen Säure berichten Anschütz und Emery[1]). Diese Versuche sind in neuerer Zeit von Ephraim[2]) wiederholt worden. Einen aliphatischen Ester der Sulfophosphorsäure hat man durch Anlagerung nicht erhalten können. Zwar glaubt Zimmermann[3]) wenn er Schwefel mit dem tertiären Methyl- und Aethylphosphorigsäureester erhitzt, aus dem ganzen Verlauf der Reaktion schließen zu dürfen, daß sich die Sulfophosphorsäureester bildeten, aber bei der zur Anlagerung nötigen Temperatur zerfallen diese Körper sofort wieder. Tatsächlich können die auf anderem Wege erhaltenen Ester nicht unzersetzt destilliert werden[4]). Schließlich sei noch erwähnt, daß sich auch die gemischte Verbindung $P(OC_6H_5)(C_6H_5)_2$ leicht mit Schwefel, schwieriger mit Selen vereinigt[5]).

Körper von der Formel $S{=}P\begin{matrix}R\\R\\R\end{matrix}$ können somit ohne Schwierigkeit erhalten werden durch Anlagerung von Schwefel an Phosphine und die Ester der phosphorigen Säure. Beim Selen ist diese Reaktion in analoger Weise nicht immer durchführbar; sie gelingt nur in den Fällen, in denen neben organischen Resten nicht mehr als ein Chloratom am Phosphor haftet.

Ein anderer Weg, zu organischen Phosphorschwefel- und Phosphorselenverbindungen zu kommen, war der, von einem Körper auszugehen, der die Gruppe $S{=}P\begin{matrix}\diagup\\\diagdown\end{matrix}$ resp. $Se{=}P\begin{matrix}\diagup\\\diagdown\end{matrix}$ schon enthielt.

---

1) Ann. 253, 117.
2) Ber. 44, 634 und 3414.
3) Ann. 175, 10.
4) Pistschimuka, Ber. 41, 3855.
5) Michaelis und La Coste, Ber. 18, 2114.

Durch Zersetzung von Teträthylphosphoniumsulfat erhielten Letts und Collie[1]) ein Gemisch von Triäthylphosphin-sulfid und -oxyd. Aber einer allgemeinen Anwendung war diese Zersetzungsmethode nicht fähig.

Ein besseres Ergebnis versprach die Methode, in Phosphinoxyden und Phosphorsäureestern den Sauerstoff der Gruppe $O{=}P\langle$ durch Schwefel und Selen zu ersetzen. Man mußte jedoch bald einsehen, daß dies nur in vereinzelten Fällen möglich war, z. B. erhielt Kreysler[2]) beim Behandeln von Triphenylphosphorsäureester mit Kaliumsulfid den Sulfophosphorsäureester aber nur in ganz geringen Mengen, während die Hauptmasse unverändert blieb.

Mittlerweile waren Salze der Sulfo- und Selenophosphorsäure erhalten worden, indem man vom Phosphorpentasulfid und -selenid ausging. Berzelius[3]) hatte beobachtet, daß Phosphorpentasulfid in Alkalien löslich war und vermutete das Entstehen von sulfophosphorsauren Salzen, die er dann auch durch Zusammenschmelzen von Schwefelmetallen und Schwefelphosphor erhielt und analysieren konnte. Diese Methode wurde nun weiter ausgearbeitet und gleichzeitig auf organische Verbindungen übertragen.

Glatzel[4]) und Ferrand[5]) erhielten Sulfophosphate- nach folgenden Gleichungen:

$$3\ MCl + P_2S_5 = SP(SM)_3 + PSCl_3$$
$$3\ M_2S + P_2S_5 = 2\ SP(SM)_3,$$

1) Jahresber. über d. Fortschr. d. Ch. 1886, 1609.
2) Ber. 18, 1718.
3) Pogg. Ann. 7, 158.
4) Zeitschr. f. anorg. Ch. 4, 186 u. 44, 65.
5) Ann. Chim. Phys. 17, 388.

worin M ein Metall bedeutet. Rathke[1]) erwähnt, daß bei der Einwirkung von Phosphorpentaselenid auf Kaliumhydroxyd als Nebenprodukt eine Selenophosphorsäure entsteht; er konnte sie aber nicht analysenrein erhalten. Eine völlige Aufklärung der Reaktion brachten die Versuche von Kubierschki[2]) und Ephraim und Majler[3]) die folgende Beziehung feststellen konnten:

$$6\ NaOH + P_2S_5 = 2\ SP(ONa)_3 + 3\ H_2S$$
$$6\ NaOH + P_2Se_5 = 2\ SeP(ONa)_3 + 3\ H_2Se$$

Schon früher war diese Untersuchung von Muthmann und Clever[4]) in Angriff genommen aber nicht zu Ende geführt worden. Daher auch ist es zu erklären, daß diese beiden Forscher als Endprodukt Sulfo- und Selenophosphite in Händen zu haben glaubten, während es sich tatsächlich — wie Ephraim[5]) nachweisen konnte — um Phosphate handelte.

Daß Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol sich gegen Phosphorpentasulfid und -selenid ähnlich wie die Hydroxyde verhalten, so daß statt der Salze Ester entstehen, ist von Carius[6]) und Kovalevski[7]) festgestellt worden. Allerdings verläuft die Reaktion nicht, wie Carius annahm, nach der Gleichung

$$P_2S_5 + 5C_2H_5OH = S{=}P\begin{matrix}SC_2H_5\\(OC_2H_5)_2\end{matrix} + S{=}P\begin{matrix}SC_2H_5\\OC_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2S + H_2O$$

sondern es entsteht nach Pistschimuka[8]) nur der saure disulfophosphorsaure Ester, der bei längerem Erwärmen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in den monosulfosauren Ester übergeht[9])

1) Ann. 152, 210.
2) Zeitschr. f. prakt. Ch. II 31, 93.
3) Ber. 43, 277.
4) Zeitschr. f. anorg. Ch. 13, 191.
5) l. c.
6) Ann. 112, 190; Ann. 124, 57.
7) Ann. 119, 303.
8) J. prakt. Ch. II. 84, 746.
9) Kubierschki l. c.

Man gelangt somit leicht, vom Phosphorpentasulfid und -selenid ausgehend, zu den gleichen Verbindungen, wie sie durch nachträgliche Addition von Schwefel oder Selen an die Ester der phosphorigen Säure erhalten worden sind.

Da man bei der Darstellung von Phosphinen fast ausschließlich vom Phosphortrichlorid ausgeht und da das entsprechende Phosphorsulfochlorid eine beständige Verbindung ist, die sich in vieler Beziehung dem Phosphortrichlorid ähnlich erweist, so lag der Gedanke nahe, die Methoden zur Darstellung der Phosphine aus Phosphortrichlorid für die Gewinnung der Phosphinsulfide und Sulfophosphorsäureester aus Phosphorsulfochlorid auszunutzen, umsomehr, da dies Verfahren beim Phosphoroxychlorid in den meisten Fällen geglückt war.

Die Synthese nach Friedel-Crafts erwies sich sehr vorteilhaft zur Gewinnung von Toluol- und Xyloldichlorphosphinsulfid $SP(C_6H_4CH_3)Cl_2$ und $SP(C_6H_3(CH_3)_2Cl_2$ aus Phosphorsulfochlorid und Toluol bez. Xylol. Andre Kohlenwasserstoffe gaben nur harzartige Produkte[1]).

Es gelang ferner, die drei Chloratome des Phosphorsulfochlorids ganz oder teilweise gegen organische Reste auszutauschen, wenn Chlor durch Wasserstoff oder Natrium gebunden wurde. Nachdem Wurtz[2]) durch Zusammenbringen von Phosphorsulfochlorid und Natronlauge das neutrale Natriumsalz der Sulfophosphorsäure erhalten hatte, zeigte Cloëz[3]) daß Alkohol auf Phosphorsulfochlorid ebenso, wenn auch schwächer, einwirkte. Als Endprodukt eines solchen Austau-

1) Michaelis, Ann. 293, 200.
2) Ann. Chim. Phys. 20, 472.
3) Zeitschr. f. Ch. 1848, 695.

sches erhielt Chevrier[1]) Phenoxy-dichlor-phosphin-sulfid $SP(OC_2H_5)Cl_2$ und glaubte den Reaktionsmechanismus durch die Gleichung

$$PSCl_3 + 3ROH = 2RCl + SP(OR)(OH)_2 + HCl$$

zu erklären. Pistschimuka[2]) hat aber nachweisen können, daß das Alkylchlorid nicht entsteht und nur Chlorwasserstoff entweicht; d. h. die Reaktion läuft nach folgender Gleichung

$$PSCl_3 + ROH = SP(OR)Cl_2 + HCl.$$

Das Oxyalkyl-dichlor-phosphin-sulfid, welches Pistschimuka bequem isolieren konnte, wurde, da Chevrier in wässerig alkalischer Lösung arbeitete, gleich in die freie Säure übergeführt. Die neutralen Alkylester bilden sich nur bei Anwendung von ganz absolutem Alkohol[3]) oder noch sicherer mit Hilfe einer Lösung von Natriumalkoholat in dem betreffenden Alkohol[4])

Die entsprechenden Phenylverbindungen erhält man durch Erhitzen mit Phenol[5]). Schüttelt man eine Lösung von Phenol in zehnprozentiger Natronlauge mit Phosphorsulfochlorid in der Kälte, so entstehen Triphenoxy-, Diphenoxy-monochlor- und Phenoxy-dichlor-phosphinsulfid (Triphenylsulfophosphat, Diphenylsulfophosphormonochlorid und Phenoxylsulfophosphordichlorid) nebeneinander[6]).

In sehr glatter Reaktion verläuft die Darstellung der Phosphine aus Phosphortrichlorid mit Zinkalkyl.

$$2PCl_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2P(C_2H_5)_3 + 3ZnCl_2.$$

1) Compt. rend. 68, 924.
2) J. prakt. Ch. II 84, 746.
3) Carius, Ann. 119, 289.
4) Chevrier, Ztschr. f. Ch. 1869, 413; Pistschimuka, Ber. 41, 3855 und l. c.
5) Schwarze, Ztschr. f. prakt. Ch. 1869, 10, 222; Anschütz und Emery, Ann. 253, 117.
6) Autenrieth und Hildebrand, Ber. 31, 1100.

Auch hier ist, wie bei anderen Reaktionen, die zinkorganische Verbindung mit Erfolg durch die viel angenehmere Magnesiumverbindung ersetzt worden. Eine sehr gute Ausbeute an Triphenylphosphin erhielt Pfeiffer[1]) wenn er molekulare Mengen von Phosphortrichlorid und Phenylmagnesiumbromid in ätherischer Lösung auf einander einwirken ließ. — Etwas weniger einfach war der Verlauf bei Magnesiumalkylen. So berichten Auger und Billy[2]), daß unter normalen Bedingungen bei Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Phosphortrichlorid hauptsächlich Tetramethylphosphoniumchlorid $P(CH_3)_4Cl$ entsteht. Wurde aber bei — 30° Methylmagnesiumbromid zu überschüssigem in Aether gelöstem Phosphortrichlorid gegeben, so entstand ein Reaktionsprodukt, das nach Behandlung mit Oxydationsmitteln neben wenig Trimethylphosphinoxyd $OP(CH_3)_3$ und Methyl-dihydroxyphosphinoxyd $OP(CH_3)(OH)_2$ als Hauptprodukt Dimethyl-hydroxy-phosphinoxyd $OP(CH_3)_2OH$ lieferte. Hibbert[3]) erhielt dann die tertiären Phosphine durch einen sehr großen Ueberschuß — mehr als das Dreifache der Theorie — an Magnesiumalkylbromid als Hauptprodukt.

Es hat sich nun gezeigt, daß sich Phosphoroxychlorid wie Phosphortrichlorid den Magnesiumarylen gegenüber verhält. Die Untersuchungen sind von Sauvage[4]) mit dem Ergebnis durchgeführt worden, daß „bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Organomagnesiumverbindungen Körper entstehen von der Zusammensetzung $O{=}P{-}R_3$ und $O{=}P\begin{matrix}R\\Cl\end{matrix}$. Die letz-

1) Ber. 37, 4620.

2) C. 1904 II, 1451.

3) Ber. 39, 160.

4) Compt. rend. 139, 674; C. 1904 II 1638.

teren zersetzen sich mit H_2O zu $O{=}P\begin{matrix}R_2\\OH\end{matrix}$. Allerdings muß hier hervorgehoben werden, daß Sauvage nur die Benzol-, Benzyl- und Naphtalinverbindungen studiert hat, ein Versuch mit Magnesiumhalogenalkylen wird nicht erwähnt.

Nach diesen günstigen Ergebnissen erschien die Frage interessant, ob sich Phosphorsulfochlorid ebenso glatt durch das Grignardsche Reagenz in Phosphinsulfide überführen ließ, und nachdem dies bejaht werden konnte, ob es eine Möglichkeit gäbe, auf demselben Wege zu den entsprechenden Seleniden zu kommen. Es fehlte zu diesen letzteren Untersuchungen vor allen Dingen der Ausgangskörper, das Phosphorselenochlorid. Ihn darzustellen, war eine Aufgabe, die zu lösen sehr lohnend erschien, da es bisher keine Möglichkeit gab, einen Körper vom Typus $Se{=}P\begin{matrix}R\\Cl_2\end{matrix}$ darzustellen[1]).

Die Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die organischen Magnesiumhalogene ist außerordentlich heftig. Oft wird trotz Eiskühlung der Aether in den Kühler getrieben, so daß man das Phosphorsulfochlorid nur ganz langsam zutropfen lassen konnte. Magnesiumbrombenzol lieferte in guter Ausbeute Triphenylphosphinsulfid $SP(C_6H_5)_3$, das auf dem Wege der Schwefelanlagerung früher von Michaelis und v. Soden erhalten worden war. Daneben entstand — wie auch bei allen anderen Reaktionen — ein Gemisch von Sulfinen, die nicht isoliert werden konnten, sich aber durch den unangenehmen Geruch kenntlich machten.

1) Ann. 229, 308.

Bei lebhafter Reaktion ergaben Magnesiumbromnaphtalin (α und β), obgleich in verschiedenen Mengenverhältnissen angewendet, doch nur Schmieren, aus denen sich kein einheitliches Produkt isolieren ließ, während Sauvage beim Phosphoroxychlorid den Tri- und Dinaphtylkörper, wenn auch nicht kristallisiert, erhalten hatte.

Ganz genau aber wie Phosphoroxychlorid verhielt sich Phosphorsulfochlorid gegen Magnesiumbenzylchlorid, so daß zwei gut kristallisierende Verbindungen, das Tribenzylphosphinsulfid $SP(C_6H_5CH_2)_3$ und das Dibenzyl-hydroxy-phosphin-sulfid $SP(C_6H_5CH_2)_2OH$, isoliert werden konnten. Die letztere verdankt ihre Entstehung voraussichtlich einem primär gebildeten Monochlorid, das beim Zersetzen der Magnesiumverbindung durch Wasser in die freie Säure übergeht. Der Säurecharakter der Verbindung wurde durch ihre Löslichkeit in Alkalien bestätigt; aus der alkalischen Lösung fiel der Körper beim Zusatz einer Säure wieder aus.

Nicht so einfach wie die aromatischen Magnesiumverbindungen wirkten die Alkylverbindungen ein. So gaben die molekularen Mengen des Methylmagnesiumjodids und Aethylmagnesiumbromids mit Phosphorsulfochlorid Oele ohne konstanten Siedepunkt, die weder durch Verreiben mit den verschiedensten organischen Lösungsmitteln noch in der Kältemischung zum Erstarren gebracht werden konnten. Erst durch Anwendung des dreifachen Ueberschusses der Organomagnesiumverbindung entstand das Diäthyl-hydroxyphosphin-sulfid $SP(C_2H_5)_2OH$. Neben dem Diäthylkörper bildete sich wahrscheinlich der Monoäthylkörper, allerdings in so geringer Menge, daß er nicht isoliert werden konnte. Es war aber nur durch häufiges Umkristallisieren möglich, den Körper analysenrein zu

erhalten, und alle Analysen ergaben vorher einen zu geringen Kohlenstoff- und zu hohen Schwefelgehalt.

Organomagnesiumverbindungen wirken also auf Phosphorsulfochlorid ähnlich wie auf die entsprechende Sauerstoffverbindung des Phosphors ein. Dabei scheint die Reaktion bei aromatischer Bindung leichter zu erfolgen als bei aliphatischer: Magnesiumbrombenzol liefert nur tertiäres Phosphinsulfid, Magnesiumbenzylchlorid neben tertiärem als Hauptmenge das sekundäre und Magnesiumäthylbromid nur sekundäres Phosphinsulfid. Das nicht substituierte Chlor wird bei der Zersetzung der Organomagnesiumverbindung durch Hydroxyl ersetzt.

Die Körper, die aus dem Phosphorsulfochlorid teils durch Austausch des Chlor gegen einen Alkoholrest, teils durch Einwirkung von Grignardschem Reagenz gewonnen werden können, sind, wie oben erwähnt, auch auf dem Wege der Anlagerung von Schwefel an Phosphorigsäureester oder Phosphine zugänglich, z. B.

$$P(C_6H_5)_3 + S = SP(C_6H_5)_3$$

$$S{=}PCl_3 + 3\,Mg(C_6H_5)Br = SP(C_6H_5)_3 + 3\,Mg.BrCl.$$

Sie haben sich in allen Fällen bei Vergleichen mit bereits vorhandenen Litteraturangaben oder bei eigens dazu unternommenen Versuchen als durchaus identisch erwiesen. Nun ist aber der Phosphor in allen Körpern die durch Schwefelanlagerung entstehen, unzweifelhaft fünfwertig; also auch in den Derivaten des Phosphorsulfochlorids. Da nun die Grignardsche Reaktion bei tiefen Temperaturen verläuft und vermöge ihrer milden Wirkungsweise bei viel empfindlicheren Körpern als Phosphorsulfochlorid angewendet werden kann, ohne daß Umlagerung eintritt, so kann wohl angenommen werden, daß auch im Phosphorsulfochlorid der Phosphor fünfwertig ist. In der neusten Auflage des Hand-

buchs von Gmelin-Kraut wird jedoch für diesen Körper noch die Struktur $P\begin{cases}S-Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$ in Erwägung gezogen. Diese Konstitutionsformel stammt noch aus einer Zeit, wo man um die konstante Valenz kämpfte. Thorpe[1]) findet sie auf Grund seiner Berechnungen des specifischen Volumens des Phosphoratoms und glaubt damit die konstante Dreiwertigkeit des Phosphors zu retten. Wie unsicher seine Voraussetzungen waren, beweist die Tatsache, daß Ramsay[2]) durch dieselben Betrachtungen zu der andern Formel $S{=}P\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$ kommt. Aber auf chemischem Wege ist sie nicht sicher gestellt. Durch die Identität der auf zwei Weisen gewonnenen Körper fällt nun die Entscheidung endgültig zu Gunsten des fünfwertigen Phosphors.

Ebenso wird durch diese Ergebnisse auch die Annahme von Wassiljew widerlegt, wonach Phosphorsulfochlorid ein eutektisches Gemisch von einem Teil Phosphorpentasulfid und drei Teilen Phosphorpentachlorid sein soll[3]); denn weder Phosphorpentasulfid noch -chlorid geben die erhaltenen Produkte.

So ist also das Phosphorsulfochlorid ein vorzügliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Sulfophosphinen und Sulfophosphorsäurederivaten, da es sowohl für die verschiedensten Methoden zugänglich ist, als auch gestattet, seine drei Chloratome einzeln nacheinander zu ersetzen.

Um die hier gemachten Beobachtungen jetzt auf die analogen Selenverbindungen zu übertragen, wurde nun nach einer Methode zur Darstellung des dem Phosphorsulfochlorid entsprechenden Phosphorselenchlorid gesucht.

1) Ber. 8, 331.
2) Ber. 13, 2147.
3) C. 1910 II, 56.

In dem Lexikon der anorganischen Verbindungen von Hoffmann fand sich zwar eine Angabe, nach der das Selenophosphorchlorid $SePCl_3$ von Baudrimont[1]) dargestellt worden sein soll. Diese Angabe beruht jedoch auf einem Irrtum; denn Baudrimont kennt zwar eine Molekular-Verbindung $PCl_5 \cdot SeCl_2$[2]), von einem Selenophosphorchlorid $SePCl_3$ jedoch ist nirgends die Rede. Ueberhaupt war in der zur Verfügung stehenden Litteratur keine Vorschrift zur Darstellung dieses Produkts gegeben, nirgends aber ist ihm auch die Existenzmöglichkeit abgesprochen worden. Deshalb wurden nach den verschiedensten Richtungen Versuche angestellt ihn zu erhalten; denn wie schon erwähnt, versprach dieser Körper, Ausgangsmaterial für bequeme Darstellung vieler z. T. bisher unzugänglicher Selenverbindungen zu liefern.

Das Nächstliegende war, die zur Darstellung von Phosphorsulfochlorid ausgearbeiteten Methoden auf die entsprechenden Selenverbindungen zu übertragen. Während sich nun Schwefel beim Erhitzen unter Druck direkt an Phosphortrichlorid anlagert, erfolgt eine solche Vereinigung von Selen und Phosphortrichlorid nicht, gleichviel ob man molekulare Mengen oder einen Ueberschuß einer der beiden Komponenten anwendet. Ebenso erfolglos waren die Versuche, in Phosphoroxy- oder -sulfochlorid den Sauerstoff oder Schwefel durch Selen zu ersetzen; weder freies molekulares Selen, noch Phosphorpentaselenid ergaben eine Einwirkung. — Als Phosphorpentachlorid und Phosphorpentaselenid unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit zusammengebracht wurden, trat schon beim Schütteln in der Kälte eine Verflüssigung des Gemisches ein. Die braune Flüssig-

1) Anm. chim., C 4 II, 10 und 37; Jahresber. über Fortschr. d. Ch. 1864.

2) Jahresber. 1861, 114; 1862, 54.

keit destillierte zwischen 75—85° über, rauchte stark an der Luft und enthielt Phosphor und Selen. Der niedere Siedepunkt machte es unwahrscheinlich, daß die erwartete Verbindung vorläge; die quantitative Analyse ergab einen viel zu hohen Chlorgehalt. Der Siedepunkt wies auf Phosphortrichlorid. Selen löst sich jedoch nicht so reichlich in Phosphortrichlorid auf; es blieb also nur die Möglichkeit, daß ein Teil des Phosphorpentaselenids in Selenchlorür übergegangen war und sich im entstandenen Phosphortrichlorid gelöst hatte. Tatsächlich ergab die Destillation eines Gemisches von Phosphortrichlorid und Selenchlorür dasselbe zwischen 75 und 85° siedende Produkt. — Erwähnt sei noch, daß auch die Einwirkung von Phosphor auf die Chloride des Selens in einer Kohlendioxydatmosphäre ergebnislos war.

Es mußte demnach versucht werden, auf Umwegen zum Ziel zu gelangen.

Nach Michaelis und Soden[1]) lagern Phosphine Selen an. Daher durfte man annehmen, daß Phosphorigsäureester dies nicht minder leicht tun würden. Sulfophosphorsäureester aber konnten in einigen Fällen durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt werden[2]). Es war also zu untersuchen, ob man vom Phosphorigsäureester mit Hilfe der Selenanlagerung und späterer Abspaltung der Estergruppen zum Selenophosphorchlorid kommen könnte. Am aussichtsreichsten zur Ueberführung in das Phosphorselenochlorid erschien derjenige Ester, der schon zwei Chloratome enthält, und es blieb zu untersuchen, ob dieser Ester sich ebenso passiv gegen Selen verhalten würde wie die von Michaelis und v. Soden[3]) untersuchten Dichlorphosphine

1) l. c.
2) Delepine C. 1912 II, 478.
3) l. c.

In Anlehnung an die Vorschriften von Anschütz und Emery[1]) zur Darstellung von Derivaten der Sulfophosphorsäure, die in neuerer Zeit von Ephraim[2]) wiederholt worden sind, wurden berechnete Mengen von Monophenoxy-dichlor-phosphin und fein gepulvertem Selen im Bombenrohr 2 Stunden auf etwa 250° erhitzt. Nach dem Abkühlen war ein Teil des Selens zusammengeschmolzen, die darüberstehende Flüssigkeit war rotbraun gefärbt. Die Vacuumdestillation gab reichlich Phosphortrichlorid, wenig Ausgangsmaterial und endlich einen im Ablaufrohr zu feinen weißen Nadeln erstarrenden Körper, der sich durch die Analyse als Diphenoxy-chlor-phosphin-selenid erwies $SeP(OC_6H_5)_2Cl$, verunreinigt durch das Triphenoxy-phosphin-selenid $SeP(OC_6H_5)_3$. Von dem erwarteten Monophenoxy-dichlor-phosphin-selenid war keine Spur vorhanden.

Da die Möglichkeit bestand, daß bei der Versuchstemperatur eine Umlagerung des Ausgangskörpers schon vor der Selenaddition erfolgt war, wurde die genau in gleicher Weise beschickte Bombe im Wasserbad zwei Stunden, dann einen und zuletzt mehrere Tage erhitzt. Die Destillation unter vermindertem Druck ergab immer zuerst viel Phosphortrichlorid, dann folgte bei etwa 90° etwas Ausgangsmaterial, bei 170° destillierte das Diphenoxy-chlorphosphin, und schließlich ging bei etwa 260° das Triphenoxy-phosphin-selenid über.

Die Selenanlagerung an das Diphenoxy-chlorphosphin erfolgt also noch nicht bei einer Temperatur von etwa 200° (das Oelbad zeigte beim Uebergehen des Monochlorids 205°), sonst hätte sich wenigstens etwas Diphenoxy-chlor-phosphin-selenid zeigen

1) Ann. 253, 116.
2) Ber. 44, 634 und 3414.

müssen. Ferner kann die Umlagerung des Dichlorids in das Monochlorid und das Triphenoxyphosphin vor der Selenanlagerung bei niederen Temperaturen erfolgen, was auch von Noack[1]) bereits früher beobachtet worden ist.

Es ist aber auch bei noch höheren Temperaturen nie gelungen, das Phenoxy-dichlor-phosphin-selenid zu erhalten. Wenn man die Bombe schnell auf 270-280° erhitzt und 15 Minuten auf dieser Temperatur erhält, resultiert ein zwischen 105 und 110° im Vacuum übergehendes wasserklares selenhaltiges Destillat. Die Analyse ergab aber einen viel zu geringen Selengehalt. Da nun eine Lösung auch von Spuren Selen in Phenoxy-dichlor-phosphin gelb gefärbt ist, darf man wohl annehmen, daß sich etwas Phenoxy-dichlor-phosphin-selenid gebildet hat. Bei nochmaliger Destillation zersetzte sich das Produkt unter Selenabscheidung; die Verbindung ist also nicht existenzfähig.

Daß beim Erhitzen des Phenoxy-dichlor-phosphins mit Selen sowohl das Phenoxy-chlor-phosphin-selenid als auch das Triphenoxy-phosphin-selenid entstehen, geht aus dem Verhalten des Reaktionsproduktes gegen Ammoniak hervor. Das Monochlorid liefert nämlich, mit Ammoniak in alkoholischer Lösung zusammengebracht, ein Aminoderivat, das zunächst im Alkohol gelöst bleibt, während der neutrale Ester abgeschieden wird. Aus dem Filtrate kann darauf durch reichlichen Wasserzusatz auch das wasserunlösliche Aminoderivat ausgefällt werden.

Die gleiche Neigung zur Umlagerung läßt sich auch bei dem bereits fertig gebildeten Diphenoxy-monochlor-phosphin-selenid beobachten, wenn auch in geringerem Maße. Denn auch dieses Produkt

1) Ann. 218, 85.

liefert beim Erhitzen, ja sogar schon bei der Destillation unter Abscheidung von Selen und Abspaltung von Phosphortrichlorid das Triphenoxy-phosphinselenid, so daß auch dessen Entstehung bei der Selenaddition an das Monochlorid ohne weiteres verständlich wird.

Infolge dieses Verhaltens konnte auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf diese Produkte nicht zu dem erhofften Resultate führen. Es entstand nicht das Phosphorselenochlorid, sondern es erfolgte in unkontrollierbarer Reaktion eine tiefgreifende Veränderung des Ausgangsmaterials. Wasser, Alkohol und Aether zersetzten das Reaktionsgemisch, Benzol löste etwas Selenchlorür heraus.

Fixe Alkalien verseifen die Ester nicht zu Salzen der Selenophosphorsäure, sondern bewirken unter Abscheidung von Selen völligen Zerfall in Phenol und phosphorige Säure, Beobachtungen, die von Noack[1]) bereits früherbeimDiphenoxy-monochlor-phosphin(Phenylphosphorigsäureestermonochlorid) gemacht worden sind.

Ammoniak dagegen reagiert milder und liefert ein Amidoderivat von der Formel $SeP(OC_6H_5)_2NH_2$, Diphenoxy-amino-phosphin-selenid, das den Schmelzpunkt 78° zeigt.

Aehnlich verhält sich Hydrazin, so daß ein bei 68° schmelzendes Hydrazid erhalten werden kann.

Es bestätigt sich somit bei den Versuchen mit diesen Produkten die Regel, daß erst der einheitlich substituierte Körper stabil ist.

Daß das Phosphorselenochlorid nicht existiert, läßt sich aus dieser Regel allerdings nicht folgern. Der Umstand aber, daß auch die Dichlorphosphine kein Selen addieren und daß auch Phenoxy-dichlorphosphin-selenid (Selenophosphorsäure-phenylester-dichlorid) nicht dargestellt werden konnte, scheint darauf zu deuten, daß es die Chloratome sind, die der Anlagerung

1) l. c.

entgegenwirken. Eine sterischeHinderung scheint nicht in Frage zu kommen, da drei Phenylgruppen am Phosphor die Addition begünstigen. Wahrscheinlicher ist vielleicht die Erklärung, daß das Chlor vermöge seines negativen Charakters soviel Valenz vom Phosphor beansprucht, daß er nicht imstande ist, Selen zu binden, da auch bei anderen Elementen eine Verminderung der Valenzkraft durch Verbindung mit Chlor beobachtet worden ist[1]).

Eine Bestätigung dieser Erklärung oder doch wenigstens eine Prüfung der gemachten Annahmen war zu erwarten durch die Untersuchung der Frage, wie die Anlagerung durch andre Atome und Atomgruppen am Phosphor beeinflußt würde.

Zu diesem Zweck sollte zunächst das weniger negative Brom das Chlor ersetzen. Durch Einwirkung berechneter Mengen Phosphortribromid auf Phenol wurden die den Phenoxy-chlor-phosphinen entsprechenden Bromide dargestellt.

Das Dibromid liefert analog der entsprechenden Chlorverbindung beim Erhitzen mit Selen kein Additionsprodukt, vielmehr entsteht auch hier das Monobromid neben dem Triphenoxy-phosphin-selenid. Wesentlich leichter entsteht das Diphenoxy-monobrom-phosphin-selenid durch Erwärmen des Diphenoxy-monobrom-phosphins (Monobromphosphorigsäureester) im offenen Gefäß bis zur Auflösung des zu addierenden Selens.

Um die Addition des Selens auch bei dem Monophenylester zu erzwingen, wurde versucht, die Chloratome durch positive Reste zu ersetzen, jedoch führten diese Versuche nicht zu dem gewünschten Ergebnis. Ammoniak und Hydrazin bewirkten völlige Zerstörung; organische Basen wie Anilin, Methylanilin und Piperidin, von denen eine mildere Einwirkung zu erwarten war,

1) Biltz, Ann. 296, 263.

reagierten unter Bildung ihrer Chloride und stickstoffhaltiger Oele, die bei der Destillation im Vacuum Phenol und andere Produkte weitgehender Zersetzung lieferten.

Treten indifferente organische Reste anstelle des Halogens, so erfolgt die Addition von Selen sehr leicht. So haben Michaelis und La Coste[1]) sehr leicht das Diphenyl-monophenoxy-phosphin-selenid $Se=P<^{(C_6H_5)_2}_{OC_6H_5}$ erhalten, und Pistschimuka[2]) berichtet, daß die Vereinigung von Selen mit dem Triäthoxy-phosphin (Triäthylphosphorigsäureester) beim bloßen Zusammenbringen unter Wärmeentwicklung erfolgt.

Es ist somit in hohem Grade wahrscheinlich, daß das stark negative Chlor auf die Addition des Selens einen hindernden Einfluß ausübt. Weniger beeinflußt wird sie durch das schwächer negative Brom, während sie nach Ersatz des Halogens durch indifferente organische Reste glatt, z. T. unter Energieabgabe, erfolgt.

Das Analogon des Selens im periodische System, der Schwefel, verhält sich ganz ähnlich, wie die Wiederholung und Erweiterung der von Ephraim[3]) angegebenen Versuchsreihe zeigte. Auch hier bestehen mit steigendem Halogengehalt der Phosphorverbindungen graduelle Unterschiede bei der Addition, nur ist im allgemeinen die Neigung zur Anlagerung an Phosphor größer als beim Selen. Daher ist die Addition von Schwefel an das Phenoxy-dichlor-phosphin möglich, wenn sie auch erst beim Erhitzen unter Druck bei 230° erfolgt. Das Diphenoxy-monochlor-phosphin-sulfid $SP(OC_6H_5)_2Cl$, das als Nebenprodukt bei der Bildung des Dichlorderivats entsteht, wird in direkter Reaktion durch Addition an das Diphenoxy-monochlor-phosphin beim Erhitzen im offenen Gefäß

1) Ber. 18, 2115.
2) J. prakt. Ch. II, 84, 755.
3) l. c.

erhalten, wobei die Anlagerung schon bei 200° erfolgt. — Uebrigens scheint die Störung der Addition hier nicht durch die Chloratome allein bewirkt zu werden, sondern sie dürfte vielmehr durch das Zusammenwirken der Halogenatome und der organischen Substituenten bedingt sein, da nach Versuchen von Henry[1]) das Phosphortrichlorid bei 130° Schwefel addiert.

Die Bromide entstehen unter denselben Bedingungen, aber bei erheblich niederer Temperatur. Das Phenoxy-dibrom-phosphin-sulfid $SP(OC_6H_5)Br_2$ ist ein gelbliches Oel, das bei 11 mm den Siedepunkt 156—157° hat. Das Diphenoxy-monobrom-phosphinsulfid $SP(OC_6H_5)_2Br$ kristallisiert in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 72,5° und gibt das von Ephraim beschriebene Amid und ein Hydrazid.

Das andre Analogon des Selens im periodischen System, das Tellur, gab mit keinem, auch nicht mit dem halogenfreien Ester ein Anlagerungsprodukt.

Es zeigt sich demnach bei den drei Elementen eine Abnahme der Bindungsfähigkeit dem Phosphor gegenüber mit wachsendem Atomgewicht. Wird von den Valenzkräften des Phosphors schon viel zur Bindung andrer Atome beansprucht, wie man es bei zwei Chloratomen annehmen muß, so ist das Phosphoratom nicht mehr fähig, das Selen zu binden, während Schwefel noch addiert werden kann.

Wenn diese Voraussetzungen zutreffen, muß es möglich sein, in Derivaten der Selenophosphorsäure das Selen durch Schwefel zu verdrängen. Tatsächlich ergab ein Versuch, bei dem Triphenoxy-phosphinselenid $SeP(OC_6H_5)_3$ mit der berechneten Menge feingepulverten Schwefels erhitzt wurde, die Richtigkeit

1) Ber. 2, 638.

dieser Annahme. Es erfolgte ein glatter Ersatz des Selens durch Schwefel, und es entstand das Triphenoxy-phosphin-sulfid $SP(OC_6H_5)_3$.

Auch der umgekehrte Versuch wurde angestellt. Zuerst wurde Selen in berechneter Menge, dann im Ueberschuß mit Triphenoxy-phosphin-sulfid sowohl über freier Flamme zum Sieden, als auch in der Bombe mehrere Stunden auf ca. 300° erhitzt. Es entwich etwas Phosphortrichlorid; der Rest war der unveränderte Schwefelkörper. Die Selenmenge hatte das gleiche Gewicht behalten.

Daß bei Versuchen von Krafft und Vorster[1]) Sulfone durch Schmelzen mit Selen in die entsprechenden Selenide übergeführt werden können, steht nur scheinbar im Widerspruch mit unsern Erfahrungen, da hier augenscheinlich das flüchtigere Schwefeldioxyd von dem weniger flüchtigen Selendioxyd abgedrängt wird. Die Verdrängungsmöglichkeit ist also an die Existenz der Gruppe SO_2 gebunden. Schon in der Gruppe SO ist der Austausch des Schwefels gegen Selen nicht mehr möglich, wie ein Versuch mit Phenylsulfoxyd und Selen bewies.

Da ein Einfluß der am Phosphor haftenden Halogenatome auf die Betätigung seiner Bindekraft in den untersuchten Fällen deutlich erwiesen war, schien es von Interesse, zu prüfen, in welchem Sinne Veränderungen im Bau des mit dem Phosphor verbundenen organischen Restes wirken würden.

Deshalb wurden die Derivate des Phosphortrichlorids mit dem p- und o-Kresol, dem p-Chlorphenol und dem p-Nitrophenol dargestellt und auf ihre Anlagerungsfähigkeit geprüft.

---

1) Ber. 26, 2813.

Um die Ausgangskörper herzustellen, ließ man das Phosphortrichlorid direkt auf das betreffende Phenol einwirken. Die Reaktion liefert den neutralen Ester des angewendeten Phenols sowie sein Mono- und Dichlorid nebeneinander. Durch wiederholtes Fraktionieren im Vacuum können die Produkte getrennt werden.

Die Chloride sind ausnahmslos stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die sich an feuchter Luft schnell zersetzen und das Bestreben zeigen, sich beim Erwärmen in die gleichartig substituierten Produkte — das Phosphortrichlorid und den neutralen Ester — umzulagern.

Wesentlich größere Beständigkeit besitzen die neutralen Ester, die allerdings bei längerer Einwirkung von Wasser ebenfalls verseift werden. Die der Kresole sind dicke schwach gelbliche Oele, der des Chlorphenols ein in Nadeln kristallisierender Körper vom Schmelzpunkt 48°.

Ein Versuch, die drei Substitutionsprodukte des p-Nitrophenols zu erhalten, scheiterte an der Unbeständigkeit der enstehenden Körper in der Wärme— das Reaktionsgemisch zersetzte sich bei 135° explosionsartig — so daß eine Trennung durch Destillieren unmöglich war. So mußte man sich begnügen, den neutralen Ester durch mehrmaliges Ausziehen mit warmem Eisessig von den Nebenprodukten zu befreien. Er kristallisierte in kleinen weißen Nadeln, die, frisch gewonnen, den Schmelzpunkt 170—71° zeigten. Anlagerungsversuche ließen sich mit dem Produkt nicht ausführen, da es sich, nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, heftig zersetzte.

Um die Anlagerungsbedingungen der anderen Ester festzustellen, erhitzte man sie mit den berechneten Mengen Schwefel oder Selen in einem kleinen Kölbchen, in das ein Thermometer eingeführt war,

unter häufigem Umschütteln ganz langsam auf dem Drahtnetz. Von Zeit zu Zeit herausgenommene Proben zeigten an, ob Schwefel oder Selen nur gelöst waren, oder ob schon eine Vereinigung stattgefunden hatte.

Beim Schwefel kündigt sich die Reaktion durch ein leichtes Aufsieden des Gemisches an. Ein scharfer Farbumschlag von schwefelgelb in farblos oder seltener grünlich-braun bezeichnet das Ende. Wird er genau beachtet und jede Ueberhitzung vermieden, so erstarrt die Masse meist von selbst und zeichnet sich durch einen hohen Grad von Reinheit aus.

Viel weniger genau konnte die Temperatur bei der Anlagerung des Selens festgestellt werden. Immer bleibt hier nämlich etwas Selen unangegriffen zurück. Außerdem zersetzt sich das Additionsprodukt zum Teil wieder unter Abscheidung von rotem Selen, so daß man wohl einen Gleichgewichtszustand annehmen kann. Die bei entsprechenden Versuchen mit Schwefel beobachtete Temperatursteigerung unterbleibt. Vielmehr wird während des ganzen Prozesses Wärme verbraucht. So mußte man sich begnügen, diejenige Temperatur festzustellen, bei der die beste Ausbeute an reinem Produkt erhalten wurde.

Die Dichloride der Phosphorigsäureester lagern unter den gegebenen Bedingungen nur Schwefel an: der p-Kresolester bei 220°, der o-Kresol- und der Chlorphenolester bei 230°. Die resultierenden Produkte sind leichtbewegliche wasserhelle stark lichtbrechende Flüssigkeiten, die sich mit Alkohol und Aether leicht mischen, von Wasser nur langsam zersetzt werden, wohingegen die Ausgangskörper mit Wasser augenblicklich zerfallen.

Addition von Selen war unter gleichen Versuchsbedingungen nicht zu erreichen.

Die Anlagerung von Schwefel an das Monochlorid des p-Kresolesters erfolgte bei 180°, an das des o-Kresolesters bei 205°, während das des p-Chlorphenolesters erst bei 210—15° addiert.

Derselbe graduelle Unterschied zeigte sich bei der Selenanlagerung. Hier erfolgte Vereinigung mit dem p-Kresolkörper bei 200°, beim o-Kresolderivat bei 220° und beim Chlorphenolkörper gegen 275°.

Die Additionsprodukte sind mit Ausnahme der beiden o-Kresolester feste Körper.

Wie nach den Erfahrungen bei den entsprechenden Phenolkörpern zu erwarten stand, erfolgte die Anlagerung von Schwefel an die neutralen Ester der substituierten Phenole verhältnismäßig leicht. Sie wurde beim p-Kresolester bei 140 - 150°, beim o-Kresol- und p-Chlorphenolester bei 200—210° beobachtet, während der Triphenylester bei 180—190° anlagert[1]). Die entstehenden neutralen Ester der Sulfophosphorsäure sind feste beständige Körper.

Für das Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin-sulfid (Tri-p-chlorphenylsulfophosphat) wird von Autenrieth und Hildebrand[2]) eine Darstellungsmethode angegeben, die vom Phosphorsulfochlorid ausgeht und dies mit in Natronlauge gelöstem Chlorphenol behandelt. Der so dargestellte Ester soll den Fp. 113—114° besitzen. Im Gegensatz dazu schmilzt das durch Addition von Schwefel an das Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin gewonnene Produkt bei 85—86°. Für diese Versuche war das Ausgangsmaterial besonders sorgfältig gereinigt worden, und es entsprach den Angaben von Michaelis[3]). Außerdem konnte das gleiche Produkt mit dem Fp. 85—86° auch erhalten werden aus dem

1) Anschütz und Emery, Ann. 253, 116.
2) Ber. 31, 1108.
3) Ber. 31, 1053.

gleichfalls von Michaelis[1]) beschriebenen Selenderivat durch Erhitzen mit Schwefel, eine Reaktion, bei der nach den früher erwähnten Versuchen ein glatter Ersatz des Selens durch Schwefel erfolgt.

Es liegt die Vermutung nahe, daß die genannten Autoren in dem bei 113—114° schmelzenden Körper das Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin-sulfid nicht unter den Händen gehabt haben.

Selen lagerte sich an das Tri-[p-kresoxy]-phosphin beim Erwärmen auf 170° an, während sich die Tri-[o-kresoxy]- und Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphine erst bei 230—40° damit vereinigten. Dieselbe Anlagerungstemperatur zeigte das Triphenoxy-phosphin.

Alle drei Ester der Selenophosphorsäure zeigten große Beständigkeit gegen Licht und Luft, wochenlang war keine Spur der sonst bei den Selenkörpern bald auftretenden Rotfärbung zu beobachten (vergl. Michaelis l. c.).

Durch Einführen von Substituenten in den Benzolring werden also principielle Unterschiede bezüglich der Anlagerungsfähigkeit des Phosphors nicht erreicht. Diese Substituenten wirken auf die Valenzkraft des Phosphors selbst nicht mehr ein. In dem Maße aber, wie sie den Charakter des betreffenden Phenolderivates verändern, wird die Anlagerungsfähigkeit verstärkt oder geschwächt: das schwach saure p-Kresolderivat lagert leichter an als das Phenol- und dieses leichter als das p-Chlorphenolderivat.

Für die geringere Additionskraft der o-Kresolester muß man wohl sterische Hinderung als Grund annehmen. Ist diese aber erst überwunden, so entstehen ganz besonders stabile Körper.

Es lassen sich somit aus meinen Versuchen gewisse Regelmäßigkeiten bei der Addition von Schwefel und Selen an Verbindungen des dreiwertigen Phosphors ableiten.

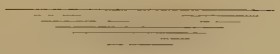
1) l. c.

Zunächst ist die Neigung zur Aufnahme von Schwefel größer als die zur Addition von Selen. Ferner wird die Addition der beiden Elemente durch andre mit dem Phosphor verbundene Atome und Atomgruppen in verschiedener Weise beeinflußt. Ist der Phosphor mit drei Halogenatomen verbunden, so addiert er zwar Schwefel, jedoch nicht mehr Selen. In Verbindungen, in denen neben Chlor auch organische Reste am Phosphor haften, ist die Additionsfähigkeit gegenüber beiden Elementen herabgesetzt. Sie ist aber auch hier für Selen geringer als für Schwefel. Letzterer wird an Dichlor-phosphorigsäureester addiert, während das Selen erst an Monochlorderivate sich anlagert. Bei den halogenfreien Estern erreicht die Additionsfähigkeit für beide Elemente ihren Höhepunkt. — Bei den entsprechenden Bromverbindungen bestehen die gleichen Unterschiede, nur erfolgt hier die Addition im ganzen etwas leichter, wahrscheinlich, weil die Valenzkraft des Phosphors durch die Bromatome weniger beansprucht wird. — Einführung von Substituenten in die Estergruppe scheint einen wesentlichen Einfluß auf die Additionsmöglichkeit nicht auszuüben.

Die Beständigkeit der Verbindungen erhöht sich mit dem Uebergang des Phosphors aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand. So ist Phosphortrichlorid leicht zersetzlich, während Phosphorsulfochlorid beständiger ist. Ebenso sind die Ester der phosphorigen Säure wesentlich leichter zersetzlich als die durch Addition entstehenden Derivate der Sulfo- und Selenophosphorsäure.

Eine ähnliche Abstufung zeigt sich schließlich bei den Derivaten des fünfwertigen Phosphors. Mit der Zahl der organischen Reste, die an Stelle von Chlor treten, wächst die Beständigkeit der Verbindung,

wie aus der Reihe vom Posphorsulfochlorid zum neutralen Sulfo-phosphorsäure-phenylester hervorgeht, in der der halogenfreie Ester die beständigste Verbindung ist.



Experimenteller Teil.

Phosphorsulfochlorid und Magnesiumphenylbromid.

2,4 g (1 Atom) Magnesiumspäne überschichtete man in einem mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit trockenem Aether und ließ dann 15,7 g (1 Mol) in wenig Aether gelöstes Brombenzol zutropfen. Unter lebhaftem Sieden des Aethers erfolgte die Vereinigung zu Magnesiumphenylbromid. Als das Reaktionsprodukt erkaltet war, setzte man 5,6 g ($^1/_3$ Mol) Phosphorsulfochlorid tropfenweise unter starker Kühlung hinzu. Trotzdem war die Reaktion noch außerordentlich heftig. Es bildeten sich dicke weiße Massen, die nach dem völligen Erkalten mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurden. Die geklärte Flüssigkeit schüttelte man mit Aether gut durch, trennte die ätherische von der wässerigen Schicht und trocknete sie über Glaubersalz. Nach dem Verdampfen des Aethers blieb ein braunes Oel zurück, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrte. Die Masse wurde aus Alkohol oder Aether umkristallisiert und bildete dann weiße glänzende Nadeln vom Fp. 161°, die, wenn rein, in Alkokol und Aether sehr schwer, in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löslich sind. Die Analyse ergab für Triphenylphosphinsulfid $SP(C_6H_5)_3$ stimmende Werte.

Die Schwefel- und Phosphorbestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.

0,1010 g Substanz gaben 0,0790 g $BaSO_4$
und 0,0388 g $Mg_2P_2O_7$.

Gef.:	10,7% S	10,70% P
$SP(C_6H_5)_3$ ber.:	10,9% S	10,56% P

Dieser Körper ist identisch mit dem von Michaelis und v. Soden[1]) durch direkte Vereinigung molekularer Mengen von Triphenylphosphin und Schwefel in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff dargestellten Produkt. Ihre Angaben über das Verhalten des Körpers wurden bestätigt, obgleich sie den Schmelzpunkt zu 157,5° angeben. Auch ist der Körper in Aether nicht unlöslich.

Phosphorsulfochlorid und Magnesiumnaphtylbromid.

2,4 g (1 Atom) Magnesiumspäne und 20,7 g (1 Mol) α-Bromnaphtalin erwärmte man in ätherischer Lösung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Reaktion und überließ sie dann sich selbst, bis der Aether nicht mehr siedete. Hierauf wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen gab man 5,6 g (1 Mol.) Phosphorsulfochlorid hinzu. Es erfolgte lebhafte Einwirkung. Das entstandene Produkt wurde mit kalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, ausgeäthert und die ätherische Lösung über Glaubersalz gut getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterblieb eine amorphe schmierige Masse, die nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnte.

Denselben Verlauf nahm die Einwirkung von β-Naphtyl-Magnesiumbromid auf Phosphorsulfochlorid.

An dem Ergebnis wurde auch nichts geändert durch Anwendung eines beträchtlichen Ueberschusses eines der beiden Ausgangskörper.

1) Ann. 229, 307.

Phosphorsulfochlorid und Magnesiumbenzylchlorid.

Zu 3,6 g (1 Atom) mit trocknem Aether übergossenem Magnesium ließ man 19 g (1 Mol) in Aether gelöstes Benzylchlorid langsam zutropfen. Die äußerst heftige Einwirkung mußte mitunter durch Eintauchen des Kolbens in bereit gehaltenes Eiswasser gemildert werden, da sonst der Aether trotz des Rückflußkühlers verdampft wäre. Nach Beendigung der Reaktion kühlte man die Lösung in einer Kältemischung ab und gab dann 8.5 g ($^1/_3$ Mol.) mit Aether verdünntes Phophorsulfochlorid tropfenweise bei weiterer Kühlung hinzu. Die Zersetzung und Aufnahme des entstandenen Produktes erfolgte in der bei den vorigen Versuchen beschriebenen Weise. Dabei zeigte sich aber am Grunde der Aetherschicht ein feines weißes Pulver, das mit der wässerigen Schicht abgelassen und durch Filtration isoliert werden konnte. Aus Chloroform mehrmals umkristallisiert, ergab es feine weiße Nadeln vom Fp. 274°, die sich mit dem von Letts und Collie[1]) durch Erhitzen von Tetrabenzylphosphonium-disulfat erhaltenen Tribenzylphospinsulfid als identisch erwiesen.

0,0928 g Substanz: 0,0641 g $BaSO_4$; 0,0304 g $Mg_2P_2O_7$

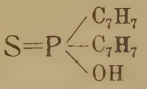
$SP(C_7H_7)_3$. Ber.: S 9,52%; P 9,2%

Gef.: S 9,5%; P 9,13%

Die Aetherschicht wurde über Glaubersalz getrocknet, und dann der Aether abdestilliert. Es blieb ein beim Abkühlen erstarrendes gelbliches Oel zurück. Da das zuerst erhaltene Produkt in Aether und Alkohol so gut wie unlöslich war, konnte man annehmen, daß hier ein zweites, wahrscheinlich vom ersten verunreinigtes Produkt vorlag. Deshalb wurde der Gesamtrückstand mehrmals mit kaltem Aether

1) Trans. soc. Edinb. 30 [1] 214.

ausgezogen, der Aether wieder verdampft und der Rückstand schließlich aus Eisessig mehrmals umkristallisiert. Glänzende bei 171° schmelzende Blättchen schieden sich dabei ab, die in Chloroform, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig löslich, in Benzol und Aether leicht löslich waren. Die Analyse gab die für den Körper



stimmenden Werte. Der saure Charakter des Produkts bestätigte sich durch seine Löslichkeit in Natronlauge, Auch beim Kochen mit Sodalösung geht er, wenn auch schwer, in Lösung. Durch Salzsäure wird er aus beiden Lösungen wieder abgeschieden.

0,0980 g Substanz gaben 0,0421 g $Mg_2P_2O_7$
0,1036 g „ „ 0,0912 g $BaSO_4$
0,1542 g „ „ 0,3640 g CO_2 und 0,0826 g H_2O.

$SP(C_7H_7)_2OH$.

	S	P	C	H
Gef.:	12,09%	11,99%	64,36%	5,98%
Ber.:	12,21%	11,84%	64,13%	5,78%

Phosphorsulfochlorid und Magnesiumäthylbromid.

Läßt man molekulare Mengen von Magnesiumäthylbromid und Phosphorsulfochlorid auf einander einwirken, so erhält man ein nach Knoblauch riechendes Oel ohne konstanten Siedepunkt, das nicht erstarrt.

Anders ist der Verlauf bei großem Ueberschuß der Organomagnesiumverbindung.

Deshalb wurden 2,4 g (1 Atom) Magnesium mit nicht zu wenig Aether übergossen und mit 9,5 (1 Mol.) Aethylbromid langsam zusammengebracht. Zu der in einer Kältemischung stehenden Lösung ließ man 2 g (ca. $^1/_8$ Mol.) mit Aether verdünntes Phosphorsulfochlorid tropfen. Jeder Tropfen reagierte heftig, so daß oft eine längere Pause bis zur weiteren Zugabe

eintreten mußte. Nach beendeter Reaktion wurden die entstandenen Produkte sehr vorsichtig mit Eisstückchen und kalter Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Athers hinterblieb ein gelbliches Oel, das leicht zu glänzenden Blättchen erstarrte, die auf Ton abgepreßt und aus Ligroin mehrmals umkristallisiert wurden. Sie schmolzen scharf bei 76° und waren leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Eisessig und Aceton, löslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Wasser. Auch in Natronlauge löste sich der Körper und fiel beim Ansäuern wieder aus. Aus verdunstendem Ligroin kristallisierte er in dicken Prismen. Die Analyse gab die für den Körper $S{=}P\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\end{matrix}$ stimmenden Werte.

0,1626 g Substanz gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,2095 g CO_2 und 0,1165 g H_2O

	Gef.:	35,14% C	8,02% H
$SP(C_2H_5)_2OH$.	Ber.:	34,86% C	7,97% H

Anlagerung von Schwefel und Selen an die Phenolderivate des Phosphortrichlorids.

Das Monophenoxy-dichlor- und das Diphenoxy-monochlor- sowie das Triphenoxy-phosphin erhielt man nach den Angaben von Noack[1]) in der Modifikation von Anschütz und Emery[2]) durch Einwirken von Phenol auf Phosphortrichlorid und trennte die Produkte durch wiederholte Destillation im Vacuum.

Das Triphenoxy- und das Diphenoxy-monochlorphosphin addieren Schwefel und Selen, das Dichlorid nur Schwefel.

---

1) Ann. 218, 85.

2) Ann. 239, 310.

Phenoxy-dichlor-phosphin-sulfid (Sulfophosphorsäure-phenylester-dichlorid) $S{=}P\begin{cases}OC_6H_5\\Cl\\Cl\end{cases}$

Nach den Angaben von Ephraim[1]) werden molekulare Mengen von Monophenoxy-dichlorphosphin und Schwefel im Rohr $^1/_2$ Stunde auf 220—230° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist eine gelbliche stark lichtbrechende Flüssigkeit, die unter einem Druck von 22 mm bei 133° siedet.

Diphenoxy-monochlor-phosphin-sulfid.

$$S{=}P\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\Cl\end{cases}$$

(Sulfophosphorsäure-diphenylester-chlorid)

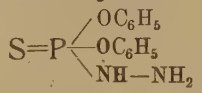
25 g (1 Mol) Diphenoxy-monochlor-phosphin erwärmt man mit 3,2 g (1 Atom) Schwefel in einem kleinen Erlenmeyerkolben langsam mit kleiner Flamme. Der Schwefel löst sich beim Schütteln mit weingelber Farbe, die bei 200° unter gelindem Sieden der Lösung verschwindet. Dabei steigert sich die Temperatur beträchtlich. Man entfernt die Flamme und läßt den Kolben auf dem warmen Drahtnetz stehen, bis die Reaktion beendet ist. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit vollständig zu einer weißen Kristallmasse, die, aus Alkohol umkristallisiert, feine weiße Nadeln vom Fp. 68° gibt.

Ephraims Angaben[2]) werden durch diese Versuche bestätigt; nur ist es nicht nötig, bis auf 230° zu erhitzen, wie auch Anschütz und Emery[3]) erwähnen. Allerdings erfolgt bei 230° die Anlagerung plötzlich unter heftigem Aufsieden, die Reinheit

1) Ber. 44, 3414.
2) Ber. 44, 3414.
3) Ann. 253, 116.

des Produkts kann aber beeinträchtigt werden, da sich bei schnellem Erhitzen leicht die von Ephraim erwähnten gelben Nebenprodukte bilden, die bei langsamer Reaktion nie auftreten.

Beim Verreiben des Diphenoxy-monochlor-phosphin-sulfids mit Hydrazinhydrat bildet sich unter starkem Erwärmen das Hydrazid



Man entfernt nach dem Erkalten das überschüssige Hydrazin durch mehrmaliges Waschen mit Wasser, wobei das anfänglich abgeschiedene Oel erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin bildet das Produkt derbe weiße Kristalle vom Fp. 62—63°. Eine Stickstoffbestimmung nach Dumas lieferte die für den oben genannten Körper stimmenden Werte.

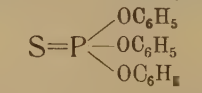
0,1165 g Substanz gaben 10,5 ccm bei 733 mm Luftdruck über 33-prozentiger Kalilauge bei 22° aufgefangenen Stickstoff.

Gef.: 10,15% N

$SP(OC_6H_5)_2N_2H_3$. Ber.: 10,0% N

Triphenoxy-phosphin-sulfid.

(Triphenylester der Sulfophosphorsäure)



Der Triphenylester der Sulfophosphorsäure ist zuerst von Schwarze[1]) durch Einwirken von Phosphorsulfochlorid auf Phenol dargestellt worden. Man erhält ihn auch nach Anschütz und Emery (l. c.) in guter Ausbeute, wenn man molekulare Mengen von Triphenoxy-phosphin und Schwefel auf 180—190° erwärmt. Das Anlagerungsprodukt erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen Masse vom Fp. 50—51° und

1) J. f. prakt. Ch. [2] 10, 233.

braucht nicht erst durch Destillation — wie bei dem Verfahren von Schwarze — gereinigt zu werden, da der in geringem Maße ausgeschiedene Phosphor beim Umkristallisieren entfernt wird.

Um rückwärts eine Abspaltung des Schwefels vom Triphenoxy-phosphin-sulfid zu erzwingen, wurden ebenfalls Versuche unternommen. Man erhitzte das Phosphinsulfid mit überschüssigem Quecksilber und schüttelte die Mischung anhaltend kräftig durch. Beim Erkalten erstarrte das Produkt wieder und erwies sich nach der Trennung vom Quecksilber als das unveränderte Ausgangsmaterial.

Diphenoxy-monochlor-phosphin-selenid $Se{=}P\begin{cases}OC_6H_5\\OC_6H_5\\Cl\end{cases}$

12,6 g (1 Mol.) Diphenoxy-monochlor-phosphin werden mit 5 g (etwas mehr als 1 Atom) Selen bis zur Klärung und schwachen Braunfärbung der Flüssigkeit erwärmt, was bei etwa 260° eintritt, und etwa 10 Miunten bei dieser Temperatur gehalten. Zu starkes und langes Erhitzen bedingt wieder Zersetzung wie auch Michaelis und v. Soden[1]) beim Triphenylselenophosphin beobachtet haben — und beeinträchtigt die Ausbeute nicht nur bei dieser, sondern auch allen von uns beobachteten Selenanlagerungen. Man läßt bis zum völligen Erkalten auf dem Drahtnetz stehen und trennt dann das Hauptprodukt von dem sich immer bildenden Triphenoxy-phosphinselenid durch Destillation im Vacuum. Bei 11 mm Druck geht das Monochlorid bei etwa 200° unter geringer Zersetzung über. Schon in der Vorlage erstarrt es zu feinen weißen Nadeln, die durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol von dem ausgeschiedenen roten Selen gereinigt werden und dann bei

[1]) Ann. 229, 308.

59—59,5° schmelzen. Wie die meisten Selenprodukte färben sie sich an Luft und Licht durch ausgeschiedenes Selen langsam rosa. Sie sind in Aether, Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht, in Alkohol und Methylalkohol löslich, dagegen ganz unlöslich in Wasser.

Zur Selenbestimmung wurde die Substanz nach Carius im Rohr mit Salpetersäure zersetzt. Der Rohrinhalt wurde zur Vertreibung der Salpetersäure mit Salzsäure gekocht und nach dem Abstumpfen der Säure durch Natriumkarbonat siedend heiß das Selen mit Hydrazinsulfat abgeschieden, im Goochtiegel getrocknet und gewogen.

Bei der Chlorbestimmung nach Carius, die bei Gegenwart von Selen leicht zu hohe Werte liefert, löste man den Silberniederschlag zur Reinigung in Ammoniak und fällte nach dem Verdunsten der Hauptmenge des Ammoniaks mit Salpetersäure zurück, durch welches Verfahren eine vollkommene Reinigung erzielt wurde.

0,1492 g Substanz gaben 0,0499 g $Mg_2P_2O_7$ und 0,0354 g Selen.
0,1210 g Substanz gaben 0,1931 g CO_2 und 0,0337 g H_2O.
0,1035 g Substanz gaben 0,0450 g Ag Cl.

	Se	P	C	H	Cl
Gef.:	23,73%	9,32%	43,6%	2,98%	10,76%
$SeP(OC_6H_5)_2Cl$.					
Ber.:	23,87%	9,35%	43,52%	3,10%	10,70%

Erhitzt man das Diphenoxy-monochlor-phosphinselenid längere Zeit auf 180°, so wird Phosphortrichlorid, Selen und Phosphor abgespalten. Es entsteht im Sinne der Gleichung

$$3\,SeP(OC_6H_5)_2Cl = 2\,SeP(OC_6H_5)_3 + Se + PCl_3$$

das Triphenoxy-phosphin-selenid, das durch den Schmelzpunkt — allein und mit dem Vergleichspräparat

gemischt — identifiziert wurde, eine Bestätigung der Regel, daß der gleichartig substituierte Körper der stabilere ist.

Beim Verreiben von Diphenoxy-monochlor-phosphin-selenid mit Phosphorpentachlorid wird das Reaktionsgemisch unter schwacher Erwärmung flüssig und erstarrt dann allmählich wieder zu einer festen Masse, die sich beim Versuch, sie aus Alkohol oder Aether umzukristallisieren, unter Selenabscheidung zersetzt. Trockenes Benzol löst geringe Mengen der Substanz mit gelber Farbe; beim Abdunsten des Lösungsmittels aber erfolgt wieder Zersetzung. Die Reaktion hat demnach wahrscheinlich unter weitgehendem Zerfall des Ausgangsmaterials Selenchlorür Se_2Cl_2 geliefert, das sich beim Verdunsten einer benzolischen Lösung — wie ein Vergleichsversuch zeigte — ebenso verhält.

Die Substanz, in absolutem Benzol mit Phosphorpentachlorid zusammengebracht, gibt eine braungelbe Masse, vielleicht die Verbindung $SeCl_2 \cdot PCl_5$[1]), da sie von Wasser nicht ganz so leicht zersetzt wird wie Selenchlorür und Phosphorpentachlorid.

Diphenoxy-amino-phosphin-selenid $Se{=}P\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\\NH_2\end{matrix}$

Diphenoxy-monochlor-phosphin-selenid wird in wenig Alkohol gelöst und unter Schütteln mit konzentriertem Ammoniak tropfenweise versetzt, bis der Geruch nach Ammoniak bleibt. Dann versetzt man mit Wasser bis zur bleibenden Trübung und läßt längere Zeit stehen. Beim Reiben der Gefäßwandungen fallen aus der milchigen Flüssigkeit große glänzende Kristallschuppen, die abgesaugt und aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisiert werden. Fp. 78°.

1) Baudrimont Jahresber. 1861, 114.

0,0760 g dieser Substanz lieferten 3 ccm Stickstoff bei 756 mm Luftdruck und einer Temperatur von 11,5° über 33 %iger KOH.

Gef.: 4,64% N

$SeP(OC_6H_5)_2NH_2$. Ber.: 4,5% N

Diphenoxy-hydrazo-phosphin-selenid $Se{=}P{<}\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\\NH{-}NH_2\end{matrix}$

Diphenoxy-monochlor-phosphin-selenid wird mit Hydrazinhydrat verrieben. Es löst sich unter starkem Erwärmen darin auf und gibt ein farbloses Oel. Nach dem Erkalten versetzt man mit Wasser, um überschüssiges Hydrazin und Hydrazinchlorid zu entfernen. Dabei erstarrt das Reaktionsprodukt zu einer festen krümeligen Masse. Man saugt ab, trocknet gut und kristallisiert aus Ligroin um. Das Hydrazid bildet kleine weiße Nadeln vom Fp. 68°, die wesentlich beständiger gegen Licht sind als der Ausgangskörper. Sie sind in Wasser unlöslich, schwer löslich in Ligroin und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether, Tetrachlorkohlenstoff. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen mit dem Hydrazid reduziert.

0,1880 g Substanz gaben 13,7 ccm Stickstoff bei 746 mm Luftdruck und einer Temperatur von 12,5° über 33 %iger KOH.

Gef.: 8,46% N

$SeP(OC_6H_5)_2N_2H_3$. Ber.: 8,53% N

Triphenoxy-phosphin-selenid $Se{=}P{<}\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\\OC_6H_5\end{matrix}$

Das Triphenoxy-phosphin-selenid bildet sich stets in geringer Menge neben dem Diphenoxy-monochlorphosphin-selenid und kann aus dem Destillationsrückstande gewonnen werden. Allerdings ist es dann durch Zersetzungsprodukte stark verunreinigt.

Daher erhält man es besser durch Erhitzen von Triphenoxy-phosphin mit überschüssigem Selen auf etwa 240°. Man muß jede Ueberhitzung vermeiden, da sich sonst leicht Phosphor in gelbroten Flocken abscheidet. Die Masse erstarrt beim Abkühlen und Reiben und kann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol gereinigt werden. Die kleinen weißen Nadeln vom Fp. 73—74° werden an Licht und Luft rosa. Sie sind in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol.

0,3771 g Substanz gaben 0,0763 g Selen.
0,2213 g Substanz gaben 0,4498 g CO_2 und 0,0835 g H_2O.

	Se	C	H
	Gef.: 20,2%	55,43%	4,2%
$SeP(OC_6H_5)_3$.	Ber.: 20,3%	55,5%	3,9%

Anlagerung von Schwefel und Selen an die Phenolderivate des Phosphortribromids.

In eine gut getrocknete Retorte, durch deren Tubus ein Thermometer und eine Gaszuleitungsröhre führen, bringt man 400 g (etwa $1^1/_3$ Mol.) Phosphortribromid, das nach der Methode von Christomanos[1]) dargestellt wurde, und gießt langsam 94 g (1 Mol.) geschmolzenes Phenol hinzu. Die Einwirkung ist sehr lebhaft. Um durch den Bromwasserstoff mitübergerissenes Phosphortribromid aufzufangen, befestigt man am Hals der Retorte eine Saugflasche. Man überläßt die Masse ein bis zwei Stunden sich selbst, indem man das Gaszuleitungsrohr durch ein Chlorcalciumröhrchen verschließt. Hat die Entwicklung des Bromwasserstoffs etwas nachgelassen, so erwärmt man noch etwa vier Stunden auf 50—60° und leitet zur Vertreibung des Bromwasserstoffs gut getrocknetes

1) Ztsch f. anorg. Ch. 41, 276.

Kohlendioxyd durch. Trotz des großen Ueberschusses an Phosphortribromid ist doch das Hauptprodukt der Reaktion das Triphenoxy-phosphin, ein Zeichen für die geringe Beständigkeit der beiden Bromide.

Das Reaktionsgemisch wird im Vacuum fraktioniert. Zuerst geht, auch bei wiederholter Destillation, eine beträchtliche Menge Phosphortribromid über. Dann steigt das Thermometer schnell bis auf 120°. Zwischen 120° und 135° wird die erste, zwischen 180 und 200° die zweite Fraktion aufgefangen.

Die erste Fraktion, deren Hauptmenge unter 11 mm Druck zwischen 130°—132° übergeht, erweist sich als das *Monophenoxy-dibrom-phosphin* $P\begin{matrix}OC_6H_5\\Br\\Br\end{matrix}$

Es ist, frisch destilliert, eine gelbliche, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich schon beim Stehen an der Luft zersetzt und beim Erwärmen leicht in Phosphortribromid und Triphenoxy-phosphin übergeht.

Bei der Brombestimmung nach Carius lieferten
0,1892 g Substanz 0,2498 g AgBr.
Gef.: 56,19% Br
$P(OC_6H_5)Br_2$. Ber.: 56,31% Br.

Die Hauptmenge der zweiten Fraktion, das *Diphenoxy-monobrom-phosphin* $P\begin{matrix}OC_6H_5\\OC_6H_5\\Br\end{matrix}$, geht bei 11 mm Druck zwischen 189° und 192° über. Es ist eine ölige, schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich gegen Luft und Wasser etwas beständiger als das Dibromid zeigt. Umlagerung beim Erwärmen erfolgt in gleichem Sinne wie bei diesem.

0,1823 g Substanz gaben 0,1163 g Ag Br.
Gef.: 27,15% Br.
$P(OC_6H_5)_2$ Br. Ber: 26,92% Br.

Beide Bromkörper wurden mit Schwefel und Selen zusammengeschmolzen. Dabei ergab sich in analoger Weise wie bei den entsprechenden Chlorkörpern, daß beide Schwefel, aber nur das Monobromid Selen addiert.

Monophenoxy-dibrom-phosphin-sulfid $S{=}P{<}^{OC_6H_5}_{Br}{}^{Br}$

14,2 g (1 Mol) des Phenoxy-dibrom-phosphins werden mit 1,6 g (1 Atom) fein gepulvertem Schwefel im Kölbchen etwa $^1/_4$ Stunde auf 150—160° erhitzt. Dann läßt man langsam erkalten. Nach einem Vorlauf von Phosphortribromid fängt man bei 11 mm Druck das Destillat von 150—170° auf, das bei wiederholter Destillation den Siedepunkt 156—157° zeigt. Es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die sich bald trübt. Mit Alkohol und Aether mischt sie sich, von Wasser wird sie langsam zersetzt.

0,3264 g Substanz gaben 0,3899 g AgBr.

Gef.: 50,83% Br.

$SP(OC_6H_5)Br_2$. Ber.: 50,63% Br.

Diphenoxy-monobrom-phosphin-sulfid $S{=}P{<}^{OC_6H_5}_{OC_6H_5}{}^{Br}$

In 14,8 g (1 Mol) Diphenoxy-monobrom-phosphin löst man 1,6 g (1 Atom) Schwefel unter vorsichtigem Erwärmen auf. Bei 160° entfärbt sich die hellgelbe Lösung unter plötzlichem Aufwallen. Man trennt die wegen der leichten Reaktionsfähigkeit des Ausgangskörpers entstehenden Nebenprodukte von dem Phenoxy-monobrom-phosphin-sulfid durch Destillation unter vermindertem Druck. Gegen 200° geht bei 11 mm Druck der Körper unter Zersetzung über und erstarrt in der Vorlage zu gelben Nadeln. Man preßt sie auf Ton ab und kristallisiert sie aus Alkohol um.

Dabei geht ihre Farbe in ein reines Weiß über. Sie schmelzen konstant bei 72,5° und sind leicht löslich in Benzol und Aether, schwieriger in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

0,2919 g Substanz gaben 0,2049 g $BaSO_4$ und 0,1650 g Ag Br.

	Gef.:	9,64% S 24,05% Br.
$SP(OC_6H_5)_2Br$.	Ber.:	9,73% S 24,29% Br.

Diphenoxy-monobrom-phosphin-selenid $Se{=}P(OC_6H_5)_2Br$

14,8 g (1 Mol) des Diphenoxy-monobrom-phosphins werden mit 5 g (etwas mehr als ein Atom) Selen gut durchgeschüttelt und dann vorsichtig erwärmt, bis die Flüssigkeit klar wird und anfängt sich zu bräunen, was bei etwa 190° eintritt. Nach dem Erkalten destilliert man im Vacuum das unveränderte Ausgangsmaterial ab und fängt dann das von 210—235° übergehende Produkt auf, das in der Vorlage erstarrt. Es ist in Benzol, Aether und Alkohol leicht, in Eisessig und Ligroin schwer löslich. Durch schnelles Umkristallisieren aus Ligroin entfernt man das bei der Destillation abgeschiedene Selen. Das Produkt bildet derbe weiße Kristalle von Fp. 64—65°, die ziemlich unbeständig sind. Mit Hydrazin behandelt gibt es das bei dem entsprechenden Chlorid beschriebene Hydrazid.

0,1802 g Substanz gaben 0,2542 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.

	Gef.:	38,47% C 2,65% H
$SeP(OC_6H_5)_2Br$.	Ber.:	38,30% C 2,65% H

Anlagerung von Schwefel und Selen an die p-Kresolderivate des Phosphortrichlorids.

1,45 g (etwas mehr als 1 Mol) Phosphortrichlorid werden in einer mit Thermometer und Gaszuleitungsrohr versehenen Retorte mit 108 g (1 Mol) geschmol-

zenem p-Kresol zusammengebracht. Es entweichen sofort Ströme von Chlorwasserstoff. Wenn die erste heftige Reaktion vorüber ist, erwärmt man langsam und hält die Temperatur einige Stunden auf 100°, bis die Salzsäureentwickelung aufhört. Dann leitet man noch etwa 1 Stunde gut getrocknetes Kohlendioxyd durch. Die in der Retorte zurückbleibende klare Flüssigkeit wird im Vacuum fraktioniert. Obgleich die Hauptmenge des überschüssigen Phosphortrichlorids schon während der Reaktion abdestilliert, entweichen im Vacuum doch noch reichliche Mengen, und es ist zweckmäßig, sie erst möglichst vollständig zu entfernen, ehe man mit dem Erhitzen beginnt. Das Thermometer steigt dann bei 11 mm Druck schnell auf 118°. Man fängt das Destillat von 118—130° auf. Dann erfolgt ein rasches Ansteigen der Temperatur auf etwa 200°, und nachdem eine reichliche Menge zwischen 200° und 215° übergegangen ist, steigt das Thermometer bis gegen 275°, ohne hier aber ganz konstant zu bleiben. Vielmehr geht der Rest der Flüssigkeit unter Abscheiden von gelbrotem Phosphor zwischen 275° und 300° über.

Bei erneuter Destillation erhält man aus der ersten Fraktion das bei 118° (11 mm) siedende [*p-Kresoxy*]-*dichlor-phosphin* $P\begin{matrix}OC_6H_4CH_3(p,)\\Cl\\Cl\end{matrix}$, eine leichtbewegliche, farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und von Wasser zersetzt wird, wenn auch nicht so heftig wie die entsprechende Phenolverbindung.

0,1716 g Substanz gaben 0,2336 g AgCl.

Gef.: 33,69% Cl.

$P(OC_7H_7)Cl_2$. Ber.: 33,97% Cl.

Der Siedepunkt des Monochlorids $P\begin{cases}OC_6H_4CH_3(p)\\OC_6H_4CH_3(p)\\Cl\end{cases}$ liegt bei 206—208° (11 mm). Es ist ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, das analog dem Dichlorid beständiger gegen chemische Einflüsse ist als die entsprechende Phenolverbindung.

0,0772 g Substanz gaben 0,0391 g AgCl.

Gef.: 12,53% Cl.

$P(OC_7H_7)_2$ Cl. Ber.: 12,69% Cl.

Die dritte Fraktion liefert nur wenig Ausbeute, ein Zeichen der geringeren Umlagerungsgeschwindigkeit dieser Verbindungen. Deshalb setzt man, um größere Mengen des Tri-[p-kresoxy]-phosphins zu erhalten, 1 Mol Phosphortrichlorid und 3 Mol p-Kresol in sonst analoger Weise an. Die Temperatur wird bis etwa 170° gesteigert, darf jedoch nicht über 200° erhöht werden, da sich sonst starke Zersetzung bemerkbar macht. Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes siedet gegen 285° bei 11 mm Druck unter Abscheidung von Phosphor. Es ist ein gelbliches dickes Oel, das auch in starker Kältemischung nicht erstarrt und durch die Analyse als das erwartete *Tri-[p-kresoxy]-phosphin* $P\begin{cases}OC_6H_4CH_3(p)\\OC_6H_4CH_3(p)\\OC_6H_4CH_3(p)\end{cases}$ identifiziert wurde.

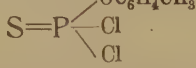
0,1818 g Substanz gaben 0,0600 g $Mg_2P_2O_7$

Gef.: 9,2% P

$P(OC_7H_7)_3$. Ber.: 8,8% P

Versuche, Schwefel und Selen an die erhaltenen p-Kresol-Derivate des Phosphortrichlorids zu addieren, ergaben, verglichen mit den entsprechenden Phenolestern, nur graduelle Unterschiede inbezug auf die Additionsfähigkeit des Phosphors.

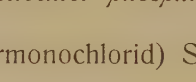
Mono-[p-kresoxy]-dichlor-phosphin-sulfid



4,5 g (1 Mol) [p-Kresoxy]-dichlor-phosphin werden mit 0,6 g (1 Atom) Schwefel langsam erwärmt. Bei 220° erfolgt die Anlagerung. Das anfänglich meist etwas braun gefärbte Oel ist nach wiederholter Destillation wasserhell und stark lichtbrechend. Sein Siedepunkt liegt unter einem Druck von 11 mm bei 135—136°. Von Wasser und sogar verdünnter kalter Natronlauge wird es nur langsam angegriffen; mit Alkohol und Aether mischt es sich leicht.

0,0993 g Substanz gaben 0,0944 g $BaSO_4$.
Gef.: 13,06% S
$SP(OC_7H_7)Cl_2$. Ber.: 13,28% S

Di-[p-kresoxy]-monochlor-phosphin-sulfid (Diphenoxylsulfophosphormonochlorid)



In 2,8 g (1 Mol) Di-[p-kresoxy]-monochlor-phosphin wird die berechnete Menge Schwefel gelöst. Die Entfärbung der Lösung tritt bei 180° unter schwachem Sieden ein. Man läßt langsam erkalten und reibt die Gefäßwandungen, wobei die farblose Masse fest erstarrt. Sie ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und kann nur aus ganz wenig Alkohol umkristallisiert werden. Der Körper schmilzt bei 54—55°. Aus verdunstendem Alkohol kristallisiert er in Nadeln.

Mit Hydrazinhydrat verrieben, gibt er ein weißes Oel, das unter Wasser bald erstarrt. Es fällt aus Alkohol in weißen Nadeln vom Fp. 141° aus.

0,1020 g Substanz gaben 0,0747 g $BaSO_4$
Gef.: 10,06% S
$SP(OC_7H_7)_2Cl$. Ber.: 10,24% S

Der Körper ist offenbar identisch mit dem von Autenrieth und Hildebrand[1]) durch Schütteln von Phosphorsulfochlorid mit alkalischer p-Kresollösung erhaltenen Diphenoxylsulfophosphormonochlorid, obgleich diese Forscher den Schmelzpunkt bei 53° angeben.

Tri-[p-kresoxy]-phosphin-sulfid $S{=}P\begin{cases}OC_6H_4CH_3(p)\\OC_6H_4CH_3(p)\\OC_6H_4CH_3(p)\end{cases}$

In der früher beschriebenen Weise wird die berechnete Menge Schwefel in einem Molgewicht des Tri-[p-kresoxy]-phosphins gelöst. Schon während der letzte Rest des Schwefels sich löst, beginnt die Anlagerung, die bei 140—150° vollständig wird. Nach dem Abkühlen erstarrt die Masse, bleibt aber leicht etwas schmierig. Man verreibt deshalb mit wenig Alkohol, wobei der Körper sich feinkörnig absetzt. Von Benzol und Chloroform wird er sehr leicht aufgenommen, weniger leicht von Alkohol, Methylalkohol, Ligroin und Eisessig, in Wasser ist er unlöslich. Er wird aus Alkohol umkristallisiert und bildet dann weiße Nadeln, die bei 93—94° schmelzen.

Ebenso wie beim Triphenoxy-phosphin waren in gleicher Anordnung wie dort ausgeführte Versuche, den Schwefel durch Erhitzen und Schütteln mit Quecksilber wieder abzuspalten, ergebnislos.

0,1402 g Substanz gaben 0,0827 g $BaSO_4$.

Gef.: 8,10% S

$SP(OC_7H_7)_3$. Ber.: 8,33% S

Di-[p-kresoxy]-monochlor-phosphin-selenid

$Se{=}P\begin{cases}OC_6H_4CH_3(p)\\OC_6H_4CH_3(p)\\Cl\end{cases}$

In einem kleinen Erlenmeyerkolben schüttelt man Di-[p-kresoxy]-monochlor-phosphin mit überschüssigem gepulverten Selen gut durch, erhitzt dann auf

1) Ber. 31, 1105.

dem Drahtnetz bis 200° und hält die Masse bei dieser Temperatur, bis sich die Flüssigkeit bräunt und das ungelöste Selen anfängt zusammenzuschmelzen. Dann läßt man langsam erkalten und trennt die entstandenen Produkte durch Destillation unter vermindertem Druck. Neben dem unveränderten Ausgangskörper entweichen auch geringe Mengen von Phosphortrichlorid. Dann geht bei etwa 235° und 11 mm Druck unter Selenabscheidung eine gelbe Flüssigkeit über, die in der Kältemischung beim Reiben erstarrt. Da die Masse sich aber auf Ton, auch wenn er gekühlt ist, wieder verflüssigt, so verreibt man sie in der Kältemischung mit wenig eiskaltem Alkohol. Dann kann der Körper aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden und bildet danach feine weiße Nadeln vom Fp. 48—49°, die sich in allen organischen Lösungsmitteln, z. T. sehr leicht lösen.

Das Hydrazid der Verbindung ist ein in weißen Nädelchen kristallisierender Körper, der bei 106—108° schmilzt.

0,1222 g Substanz gaben 0,0498 g AgCl
Gef.: 10,08% Cl
$SeP(OC_7H_7)_2Cl$. Ber.: 9,87% Cl

Tri-[p-kresoxy]-phosphin-selenid $Se{=}P(OC_6H_4CH_3(p))_3$

Erwärmt man etwa 10 g des Tri-[p-kresoxy]-phosphins unter häufigem Schütteln mit überschüssigem Selen auf 170°, so hellt sich die Flüssigkeit auf. Sobald rote Flocken anfangen sich abzuscheiden, entfernt man die Flamme und läßt die Lösung erkalten. Man verreibt mit Alkohol. Dabei scheidet sich ein feines gelbes Pulver ab, das aus Alkohol in weißen Nädelchen ausfällt. In dem ursprünglichen Reaktionsgemisch kristallisiert die Substanz nach mehrtägigem Stehen von

selbst in rosettenförmig gruppierten Nadeln. Sie schmelzen bei 111—112° und lösen sich in Alkohol, Methylalkohol und Ligroin, sehr leicht in Benzol und Chloroform.

0,1204 g Substanz gaben 0,0319 g $Mg_2P_2O_7$
Gef.: 7,38% P
$SeP(OC_7H_7)_3$. Ber.: 7,19% P

Anlagerung von Schwefel und Selen an die o-Kresol-Derivate des Phosphortrichlorids.

Beim Zusammenbringen von o-Kresol mit überschüssigem Phosphortrichlorid in der früher erwähnten Anordnung erfolgt die Einwirkung außerordentlich heftig. Daher erwärmt man erst nach geraumer Zeit auf 100° und leitet dann gleichzeitig Kohlendioxyd durch. Hierbei liefert die Reaktion als Hauptmenge das *Mono-[o-kresoxy]-dichlor-phosphin* $P(OC_6H_4CH_3(o))Cl_2$

das als stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit unter einem Druck von 11 mm bei 116° übergeht.

0,1319 g Substanz gaben 0,1800 g AgCl
Gef.: 33,76% Cl
$P(OC_7H_7)Cl_2$. Ber.: 33,97% Cl

Ein zweites Destillat wird von 188—200° aufgefangen. Es zeigt nach wiederholtem Fraktionieren den Siedepunkt 195—196° (11 mm) und erweist sich durch die Analyse als das *Monochlorid* $P(OC_6H_4CH_3(o))_2Cl$

0,1048 g Substanz gaben 0,0545 g AgCl
Gef.: 12,87% Cl
$P(OC_7H_7)_2Cl$. Ber.: 12,69% Cl

Das Verhalten der beiden Chloride gegen chemische Einflüsse ist dem der entsprechenden p-Verbindungen analog.

Tri-[o-kresoxy]-phosphin $P(OC_6H_4CH_3(o))_3$

68 g (1 Mol) Phosphortrichlorid und 162 g (3 Mol) o-Kresol werden in gleicher Weise wie früher zusammengegeben. Nach einiger Zeit scheiden sich weiße Flocken ab, die aber verschwinden, wenn man anhaltend auf 200° erwärmt. Bei der Destilation unter 11 mm Druck gehen nach einem Vorlauf von Kresol und den beiden andern Derivaten des Phosphortrichlorids weiße Dämpfe über, die sich z. T. im Kühlrohr zu kleinen Kristallen verdichten. Es ist leider nicht gelungen, dieses Nebenprodukt in genügender Menge zu fassen, um es einer Untersuchung zu unterwerfen. Wenn es zersetzt ist, geht bei 248° (11 mm) die Hauptmenge des Esters unter ganz geringer Zersetzung über. Es ist ein dickes schwach gelb gefärbtes Oel, das gegen Wasser, Alkohol und selbst wässrige Natronlauge relativ beständig ist.

0,2271 g Substanz gaben 0,0766 g $Mg_2P_2O_7$

Gef.: 9,40% P

$P(OC_7H_7)_3$. Ber.: 8,8% P

Mono-[o-kresoxy]-dichlor-phosphin-sulfid

$S{=}P(OC_6H_4CH_3(o))Cl_2$

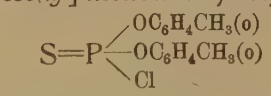
Das Mono-[o-kresoxy]-dichlor-phosphin lagert die berechnete Mange Schwefel bei 230° unter geringer Wärmeentwicklung an. Das entstehende Produkt siedet unter 15 mm Druck bei 130–131° und zeigt sich in seinen Eigenschaften dem entsprechenden p-Kresolester völlig analog.

0,1178 g Substanz gaben 0,1119 g $BaSO_4$.

Gef.: 13,05% S

$SP(OC_7H_7)Cl_2$. Ber.: 13,28% S

Di-[o-kresoxy]-monochlor-phosphin-sulfid

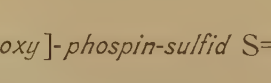


Wird die Lösung molekularer Mengen von Di-[o-kresoxy]-monochlor-phosphin und Schwefel wie beim p-Kresolester bis auf 180° erwärmt, und abgekühlt, so kristallisiert der Schwefel wieder aus. Erst bei 205° erfolgt die Anlagerung. Das zurückbleibende fast farblose dicke Oel siedet im Vacuum von 11 mm nach Vorlauf konstant bei 212° und ist auch in starker Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen. Eine Schwefelbestimmung gab den für das Monochlorid stimmenden Wert.

Dieses Oel ist in Aether, Alkohol und Benzol löslich, beim Kochen mit Wasser wird es allmählich zersetzt. Zur weiteren Charakterisierung kann es mit Hydrazin verrieben werden. Dabei entsteht unter starker Erwärmung ein dickes sirupartiges Oel. Beim Verreiben mit niedrigsiedendem Petroläther erstarrt es zu einem krümeligen Pulver, das — aus Alkohol unkristallisiert — weiße Nadeln vom Fp. 89—91° gibt.

0,1832 g Substanz gaben 0,1340 g $BaSO_4$.

	Gef.: 10,0% S
$SP(OC_7H_7)_2Cl$.	Ber.: 10,2% S

Tri-[o-kresoxy]-phospin-sulfid 

1,6 g (1 Atom) Schwefel werden in 17,6 g (1 Mol) Tri-[o-kresoxy]-phosphin gelöst und langsam erwärmt, bis bei 200—210° Farbumschlag von gelb nach braun eintritt. Die braune Färbung rührt von einem bei der Reaktion entstehenden Nebenprodukt her, das einen eigenartigen an Fleischextrakt erinnernden Geruch hat. Selbst nach der Destillation, wobei das Tri-[o-kresoxy]-phosphin-sulfid zwischen 280° und

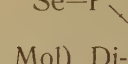
290° (11 mm) unter geringer Zersetzung übergeht, haften ihm noch Spuren dieses Produkts an, die ihm eine sirupartige Konsistenz geben. Durch mehrmaliges Waschen mit tiefsiedendem Petroläther gelingt es, das Produkt zu entfernen und das Hauptprodukt in rein weißen geruchlosen Nadeln abzuscheiden. Leider ist es nicht möglich gewesen, das Nebenprodukt zu isolieren. — Das Tri-[o-kresoxy]-phosphin-sulfid löst sich leicht in Benzol, Ligroin, Chloroform und Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol und Methylalkohol; in Wasser ist es unlöslich. Aus Alkohol fällt es in glänzenden Nadeln vom Fp. 45—46° aus, die bei langsamer Kristallisation über 1 cm lang werden.

0,1178 g Substanz gaben 0,0707 g $BaSO_4$.

Gef.: 8,24% S

$SP(OC_7H_7)_3$. Ber.: 8,33% S

Di-[o-kresoxy]-monochlor-phosphin-selenid



13,7 g (1 Mol) Di-[o-kresoxy]-monochlor-phosphin werden mit 8 g (etwas mehr als 1 Atom) Selen unter häufigem Umschütteln auf 220° erwärmt, bis die Flüssigkeit geklärt und schwach braun gefärbt ist. Nach beendigter Reaktion destilliert man im Vacuum das unveränderte Ausgangsmaterial ab und fängt unter einem Druck von 11 mm das Hauptprodukt bei 224—227° auf. Es ist durch rotes Selen stark verunreinigt und kann nur sehr schwer davon getrennt werden. Da der Körper selbst in starker Kältemischung nicht kristallisierte, wurde er zur Charakterisierung in sein Hydrazid übergeführt. Dieses bildet derbe weiße Kristalle, die aus Alkohol oder Benzol gut ausfallen und einen Schmelzpunkt bei 98—99° zeigen.

Bei der Analyse liefert dieses Hydrazid folgende Werte:

0,2069 g Substanz gaben bei 744 mm Luftdruck und 22° C 15 ccm Stickstoff, der über 33-prozentiger Kalilauge aufgefangen wurde

Gef.: 8,10% N

$SeP(OC_7H_7)_2N_2H_3$. Ber.: 7,88% N

0,1550 g Substanz gaben 0,0343 g Se.

Gef.: 22,13% Se

Ber.: 22,29% Se

Tri-[o-kresoxy]-phosphin-selenid $Se{=}P(OC_6H_4CH_3(o))_3$

Etwa 17 g Tri-[o-kresoxy]-phosphin werden mit überschüssigem Selen auf 240° erhitzt, bis das nicht absorbierte Selen zusammengeschmolzen ist. Die gelbbraun gefärbte Flüssigkeit erstarrt beim Abkühlen zu einer schmierigen Masse, die durch Verreiben mit niedrig siedendem Petroläther zur Kristallisation gebracht wird. Einfacher jedoch ist es, die schmierige Masse in nicht zu wenig Alkohol zu lösen und den Körper in einer starken Kältemischung durch Reiben der Gefäßwandungen kristallisieren zu lassen. In reinem Zustande ist er in Alkohol nicht mehr so leicht löslich und verhält sich ebenso gegen Methylalkohol, Ligroin, Petroläther und Eisessig. Dagegen wird er ganz leicht von Benzol und Chloroform aufgenommen. Die langen weißen Nadeln schmelzen bei 50—51°.

0,1899 g Substanz gaben 0,0349 g Se.

Gef.: 18,38% Se

$SeP(OC_7H_7)_3$. Ber.: 18,37% Se

Anlagerung von Schwefel und Selen an die p-Chorphenol-Derivate des Phosphortrichlorids.

Das Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin ist von Michaelis[1]) durch Einwirkung molekularer Mengen von Phosphortrichlorid auf p-Chlorphenol bei 150° erhalten worden. Es stellt eine bei 48° schmelzende farblose Kristallmasse dar.

1) Ber. 31, 1053.

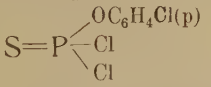
Da die Mono- und Dichlorphenolderivate des Phosphortrichlorids mehr als die früher betrachteten Substitutionsprodukte das Bestreben zeigen, in die einheitlich substituierte Verbindung überzugehen, so entstehen bei der oben erwähnten Reaktion nur ganz geringe Mengen davon, die leicht übersehen werden können. Man erhält sie jedoch, wenn man einen großen Ueberschuß von Phosphortrichlorid anwendet und nur auf 100° erwärmt. Bei der Vacuumdestillation liefert die erste Fraktion von 128—130° (12 mm) das Dichlorid und die zweite Fraktion von 225—227° (11 mm) das Monochlorid. Beide sind in ihrem Verhalten den früher erwähnten Kresolkörpern analog, zeigen aber ein viel größeres Umlagerungsbestreben.

0,2198 g Substanz gaben 0,4113 g AgCl.
Gef.: 46,29% Cl
$P(OC_6H_4Cl)Cl_2$. Ber.: 46,40% Cl

0,1522 g Substanz gaben 0,2038 g AgCl.
Gef.: 33,12% Cl
$P(OC_6H_4Cl)_2Cl$. Ber.: 33,13% Cl

Die Versuche, Schwefel und Selen an die Chlorphenolderivate des Phosphortrichlorids zu addieren, lieferten die gleichen Resultate wie bei den Phenol- und Kresolkörpern.

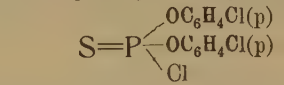
Mono-[p-chlorphenoxy]-dichlor-phosphin-sulfid.



22,9 g des bei 128—130° (12 mm) aufgefangenen Oeles werden mit 3,2 g Schwefel in der üblichen Weise erwärmt. Bei 230° erfolgt Anlagerung des Schwefels. Das Reaktionsprodukt geht unter einem Druck von 11 mm bei 143—145° über und schließt sich in seinem Verhalten durchaus den früher beschriebenen Dichloriden der Phosphinsulfidderivate an.

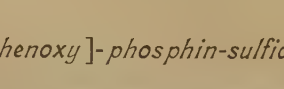
0,1358 g Substanz gaben 0,1187 g $BaSO_4$.
Gef.: 12,01% S
$SP(OC_6H_4Cl)Cl_2$ ber.: 12,23% S

Di-[p-chlorphenoxy]-monochlor-phosphin-sulfid
(Di-p-Chlorphenyl-sulfophosphorchlorid)



In 12,8 g (1 Mol) Di-[p-chlorphenoxy]-monochlorphosphin werden 1,2 g (1 Atom) Schwefel gelöst und vorsichtig erhitzt. Die Entfärbung der Lösung erfolgt bei 210—215° unter Wärmeentwicklung. Das erhaltene Oel fraktioniert man im Vacuum. Zwischen 243—245° geht bei 11 mm Druck ein farbloses in starker Kältemischung völlig erstarrendes Produkt über. Es wird von allen organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen, kann aber aus wenig Alkohol umkristallisiert werden und schmilzt dann bei 43—44°.
Autenrieth und Hildebrand[1]) geben für den Körper einen Schmelzpunkt von 92° an. Es ist jedoch anzunehmen, daß die genannten Autoren nicht das Di-[p-chlorphenoxy]-monochlor-phosphinsulfid in den Händen gehabt haben.

0,1580 g Substanz gaben 0,1912 g AgCl.
Gef.: 29,94% Cl
$SP(OC_6H_4Cl)_2Cl$. Ber.: 30,12% Cl.

Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin-sulfid 

Der durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen von Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin und Schwefel gewonnene Körper zeigte bezüglich des Schmelzpunkts gleichfalls eine erhebliche Differenz gegen die Angaben von Autenrieth und Hildebrand (l. c.), die den Körper

1) Ber. 31, 1109.

beim Behandeln von Phosphorsulfochlorid mit alkalischer Chlorphenollösung erhalten haben wollen. Daher wurde das Ausgangsmaterial aufs sorgfältigste gereinigt und der Anlagerungsversuch bei Vermeidung jeder Ueberhitzung wiederholt. Es resultierte stets der gleiche bei 85—86° schmelzende Körper — gegen 113—114° bei Autenrieth und Hildebrand.

Zur völligen Sicherstellung dieses Resultats wurde das Produkt noch auf einem andern Wege gewonnen. Von Michaelis[1]) ist das Tri-[p-chlorphenoxy]-phosphin-selenid vom Fp. 88° beschrieben worden. In diesem wurde das Selen durch Schwefel ersetzt, eine Reaktion, die, wie oben erwähnt, bei allen anderen Selenprodukten glatt verläuft. Auch hierbei entstand der gleiche Körper. Eine mit dem auf dem Wege der Anlagerung gewonnenen Produkt gemischte Probe zeigte denselben Schmelzpunkt bei 85—86°, während der Körper, mit der Selenverbindung gemischt, bei 49° schmolz. Daraus erhellt, daß tatsächlich der erwartete Körper vorlag. Eine Analyse bestätigte dies.

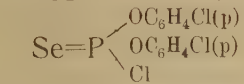
Der Körper kristallisierte aus Alkohol in weißen Nadeln, die auch in Methylalkohol und Ligroin, außerordentlich leicht in Benzol, Chloroform und Aether löslich sind. Er ist sehr beständig und wird auch nicht durch heiße Natronlauge verändert.

0,1612 g Substanz gaben 0,1550 g AgCl.

Gef.: 23,79% Cl

$SP(OC_6H_4Cl)_3$. Ber.: 23,90% Cl

Di-[p-chlorphenoxy]-monochlor-phosphin-selenid



12,8 g (1 Mol) Di-[p-chlorphenoxy]-monochlorphosphin werden mit einem Ueberschuß an Selen — etwa 4 g — erhitzt, wobei Selen bei einer Temperatur

1) Ber. 31, 1055.

von 275° addiert wird. Die Destillation liefert unter 11 mm Druck bei 245—255° das erwartete Produkt, das bei guter Kühlung zu derben Kriställchen vom Fp. 59–61° erstarrt. Diese werden leicht von Alkohol, Aether, Benzol, etwas weniger leicht von Ligroin und Petroläther gelöst Aus Ligroin kann man sie umkristallisieren.

0,1348 g Substanz gaben 0,1437 g AgCl.

Gef.: 26,47% Cl

$SeP(OC_6H_4Cl)_2Cl$, Ber.: 26,59% Cl

Tri-[p-nitrophenoxy]phosphin $P(OC_6H_4NO_2(p))_3$

Da bei einem Versuch, die drei p-Nitrophenolderivate des Phosphortrichlorids zu erhalten, sich das Reaktionsgemisch bei 136° explosionsartig zersetzte, erwärmte man 1 Mol. Phosphortrichlorid mit 3 Mol. p-Nitrophenol 2 Tage im Oelbad auf 90°. Die entstandene graue Masse spaltete mit kalter Sodalösung Nitrophenol ab. Beim Kochen mit Eisessig löste sich das Produkt mit dunkelvioletter Farbe unter völliger Zersetzung. Es gelang aber durch häufiges Behandeln mit warmem Eisessig, die Nebenprodukte zu entfernen, so daß schließlich eine weiße Masse zurückblieb, die sich beim Kochen im Eisessig farblos löste und in glänzenden weißen Nadeln beim Abkühlen auskristallisierte. Beim Absaugen trat geringe Zersetzung ein. Deshalb filtrierte man, preßte das Filter schnell auf Ton ab und trocknete die Masse im Exsiccator über Kalk. Der Körper löste sich schwer in Benzol, Ligroin, Alkohol und Aether und schmolz, frisch umkristallisiert, bei 170—171°. Erhitzte man ihn nur wenig über seinen Schmelzpunkt, so zersetzte er sich heftig.

0,1202 g Substanz gaben bei 736 mm Druck und 19° C 10,3 ccm Stickstoff über 33-prozentiger Kalilauge.

Gef.: 9,53% N

$P(OC_6H_4NO_2)_3$. Ber.: 9,44% N

Vorliegende Arbeit wurde im W. S. 1913/14, im S. S. 1914 und im S. S. 1915 im chemischen Institut der Kgl. Universität Marburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet,

Herrn Prof. Dr. W. Strecker,

unter dessen Leitung die Arbeit entstand, für seine gütige Unterstützung und seinen mir in reichem Maße erteilten Rat,
sowie

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. K. v. Auwers

für das rege Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Charlotte Grossmann, evangelischen Bekenntnisses, preußischer Staatsangehörigkeit, wurde am 27. November 1882 zu Forst i. L. geboren. Meine Schulbildung empfing ich in der städt. Mädchen-Mittel- und Höheren Mädchenschule zu Cottbus. Nach dreijährigem Besuche des städt. Lehrerinnenseminars in Cottbus bestand ich an der Viktoria-Schule zu Berlin Anfang März 1902 die Prüfung der Lehrerinnen an Höheren Mädchenschulen und widmete mich darauf an den Höheren Mädchenschulen in Cüstrin und später Bremerhaven dem Lehrerinnenberuf. Ostern 1905 siedelte ich nach Berlin über, um Mathematik, Physik und Chemie zu studieren (S. S. 1905 bis S. S. 1908) und mich daneben auf das Abiturientenexamen vorzubereiten. Dieses bestand ich im September 1907 an der Luisenstädtischen Oberrealschule zu Berlin. Nachdem ich im Mai 1908 das preußische Oberlehrerinnenexamen in Berlin abgelegt hatte, berief mich der Magistrat der Stadt Cottbus als Oberlehrerin an das dortige Oberlyceum. Im Oktober 1912 wurde mir ein längerer Studienurlaub bewilligt, den ich hauptsächlich benutzte, um mich in praktischen chemischen Arbeiten zu vervollkommnen. Zu diesem Zweck besuchte ich zunächst die Universität Greifswald (W. S. 1912/13 und S. S. 1913), wo ich im März 1913 das anorganische Verbandsexamen bestand. Vom Wintersemester 1913 an setzte ich meine Studien in Marburg fort und bestand dort im November 1913 die organische Verbandsprüfung. Bei Ausbruch des Krieges nahm ich meine unterrichtliche Tätigkeit wieder auf, erhielt aber im Anschluß an die Pfingst- und Sommerferien einen mehrwöchentlichen Urlaub, so daß ich vorliegende Arbeit abschließen und am 11. August 1915 das Examen rigorosum ablegen konnte. Seitdem bin ich wieder am Cottbuser Oberlyceum tätig.

Ich besuchte die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Berlin: Börnstein, Diels, Döring, Gabriel, Grunmach, van't Hoff, Krigar-Menzel, Kurlbaum, Lehmann-Filhés, R. Lehmann, Marckwald, Nernst, Pinner, Riehl, Rubens, Wahnschaffe.

in Greifswald: v. Auwers, Jaekel, Milch, Philipp, Posner, Roth, Schwarz.

in Marburg: v. Auwers, Bauer, v. Dalwigk, Feußner, Flade, Fries, Hensel, Neumann, Richarz, Strecker, Schwantke, Weigel.

Allen meinen verehrten Lehrern möchte ich an dieser Stelle meinen Dank sagen.